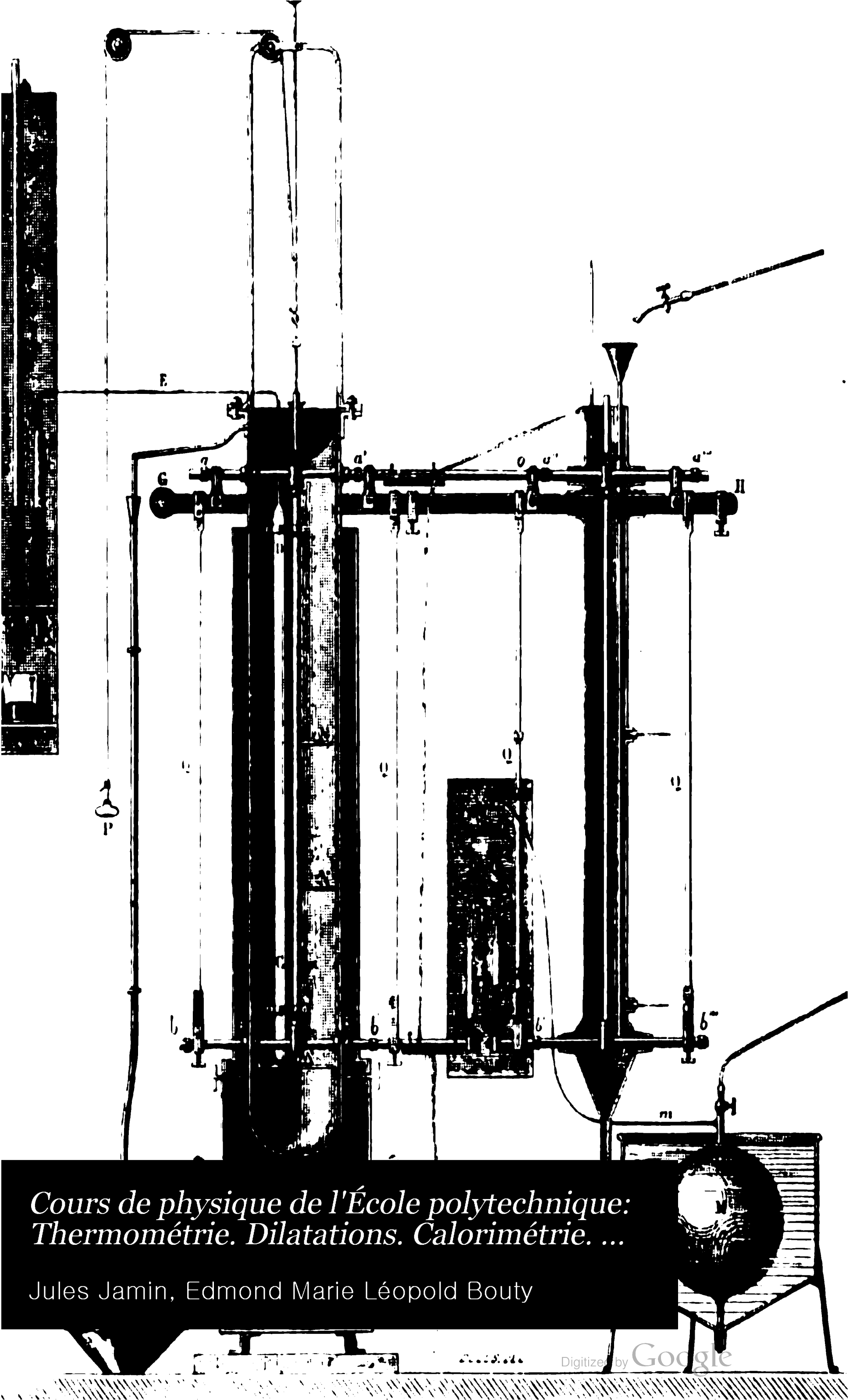
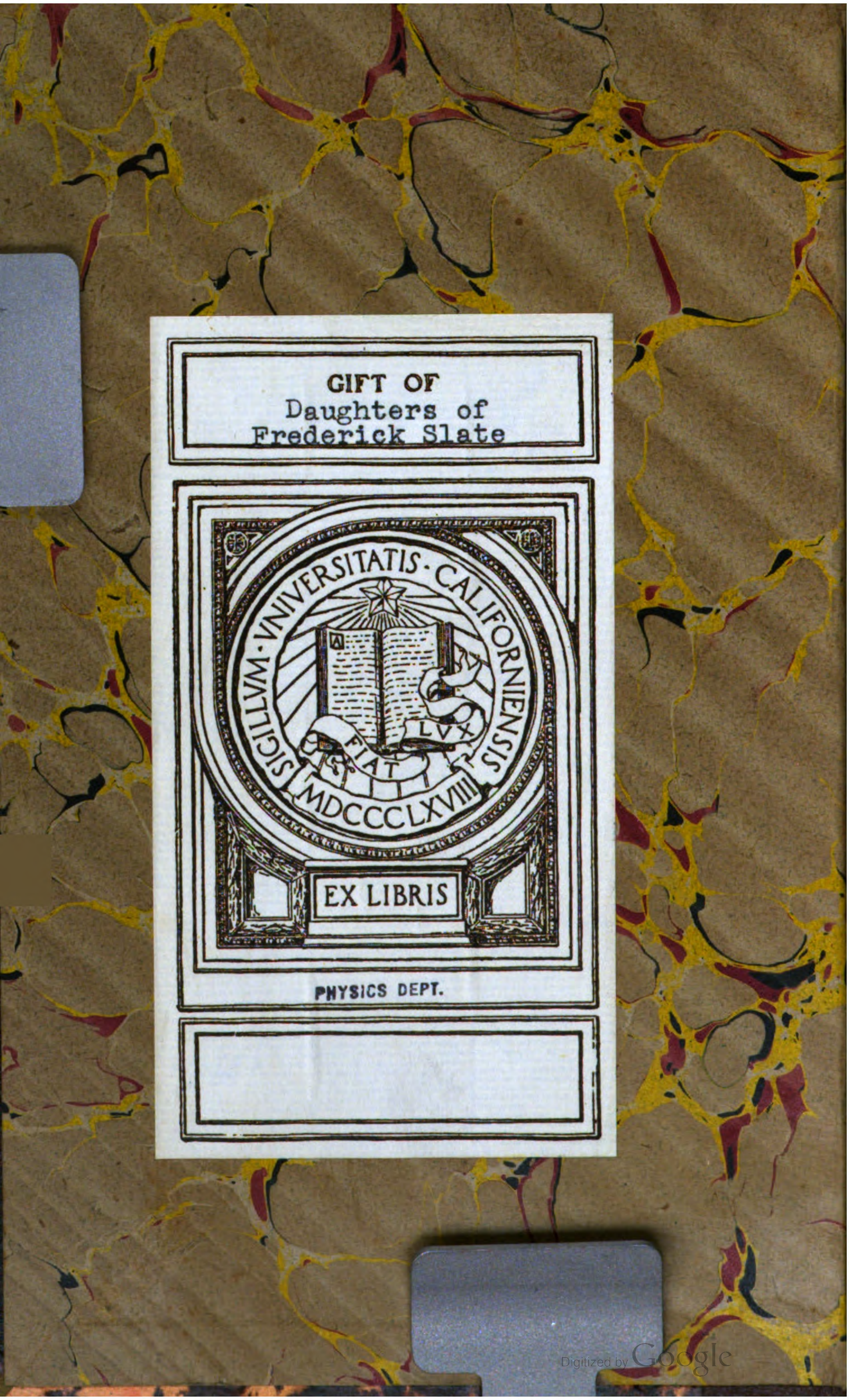
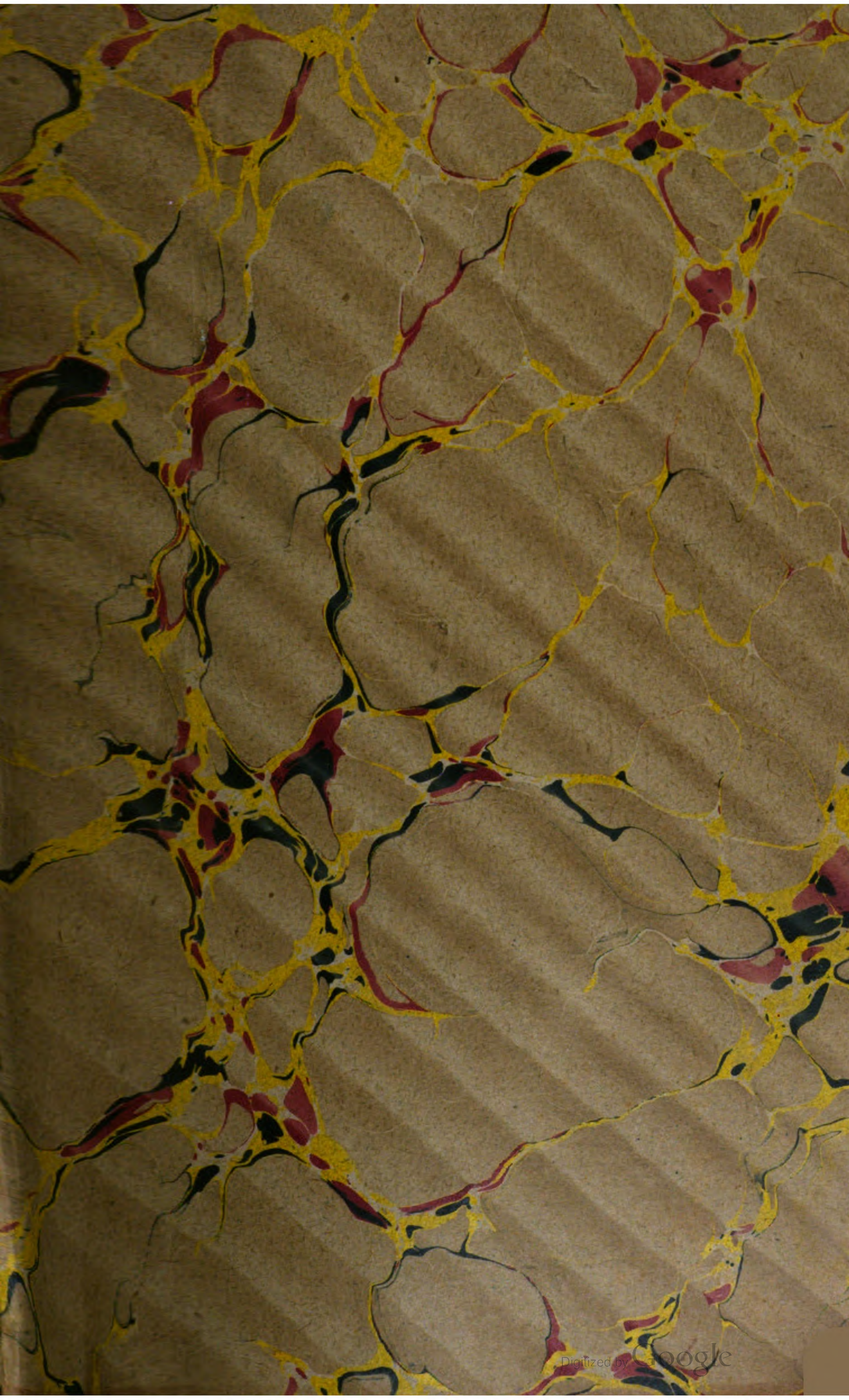
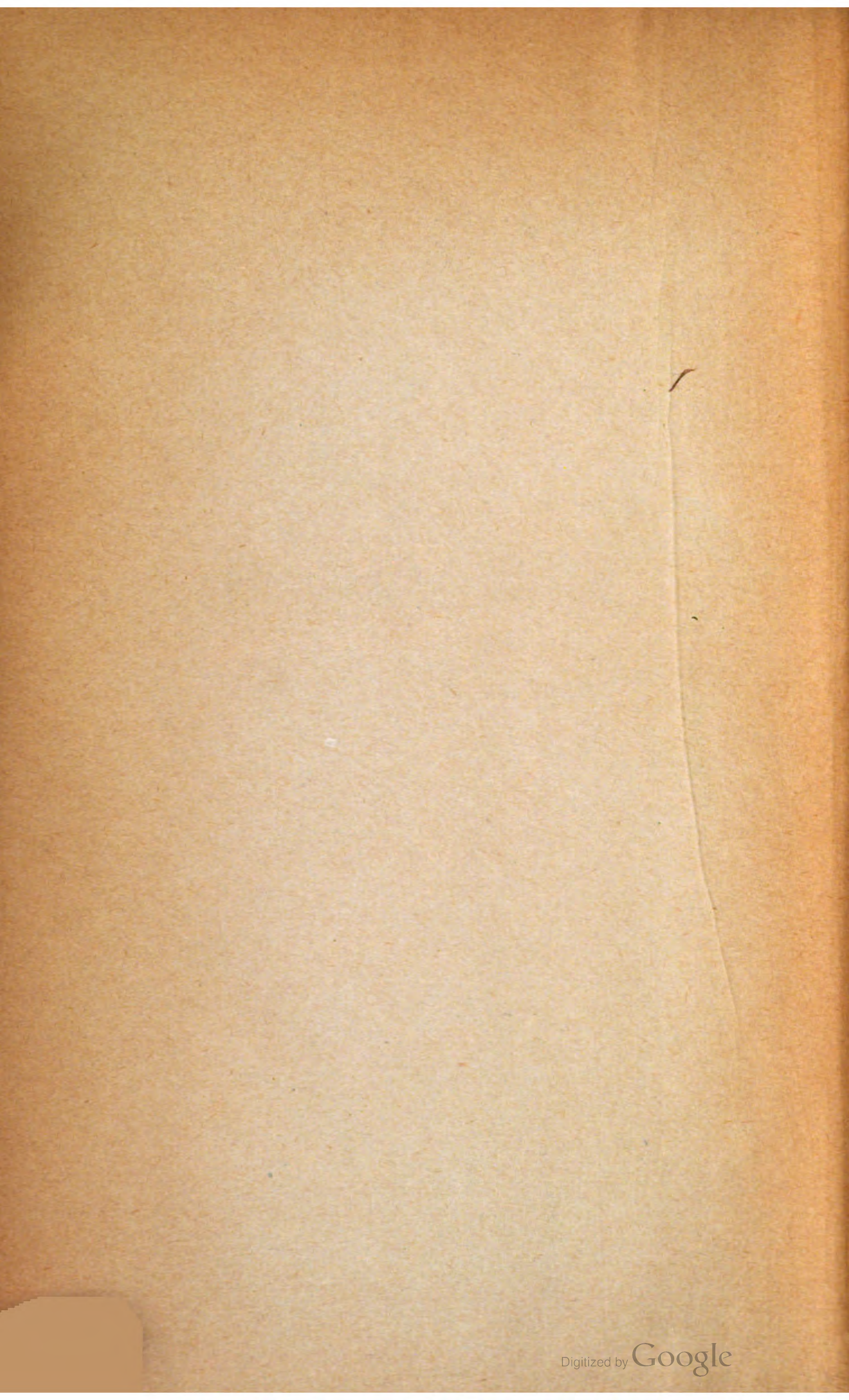

E
G
H
P
a'
a''
a'''
b
b'
b''
m



GIFT OF
Daughters of
Frederick Slate
SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS
PHYSICS DEPT.
Digitized by Google







COURS

DE PHYSIQUE

DE

L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.


ΕΙ Ο ΘΕΟΣ ΓΕΩΜΕΤΡΕΙ

COURS
DE PHYSIQUE

DE

L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

PAR M. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION
AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFONDUE

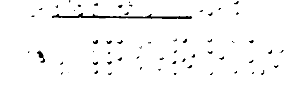
PAR

M. JAMIN,
Secrétaire perpétuel
de l'Académie des Sciences.

M. BOUTY,
Professeur
à la Faculté des Sciences de Paris.

TOME DEUXIÈME.

THERMOMÉTRIE. — DILATATIONS.
CALORIMÉTRIE. — THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.
PROPAGATION DE LA CHALEUR.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1886

PREMIER FASCICULE.

THERMOMÉTRIE

ET

DILATATIONS.

COURS DE PHYSIQUE

DE

L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

CHALEUR.

INTRODUCTION.

EFFETS GÉNÉRAUX PRODUITS PAR LA CHALEUR. — L'étude de la chaleur embrasse tous les phénomènes susceptibles d'éveiller en nous les sensations de *chaud* et de *froid*. Dans les circonstances où nos organes sont affectés par la chaleur, les corps inanimés sont eux-mêmes modifiés et changent de volume ou d'état physique. Sans nous préoccuper pour le moment de déterminer la cause des changements qu'ils éprouvent, et sans rien préjuger sur la nature de la chaleur, nous dirons qu'elle s'accumule dans les corps qui s'échauffent et qu'elle abandonne ceux qui se refroidissent.

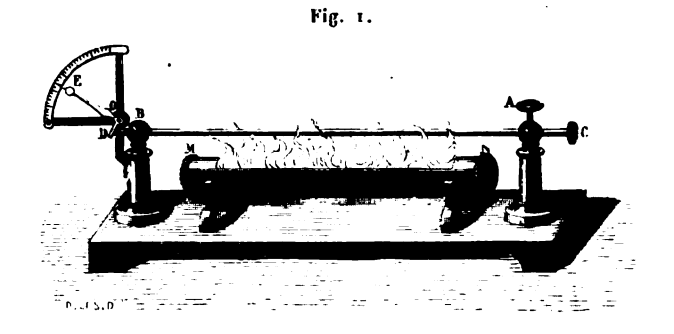
La chaleur est une *quantité* susceptible d'accroissement et de diminution, mesurable par conséquent. Mais nous ne pouvons songer à choisir l'unité de comparaison et à faire, au moyen de cette unité, des évaluations numériques, avant de connaître les effets généraux de la chaleur et les conditions nécessaires pour qu'elle puisse passer d'un corps dans un

autre. Ces échanges de chaleur entre divers corps contenus dans une même enceinte, ou entre les parties d'un seul et même corps, dépendent d'un élément particulier, qu'on appelle leur *température*, et que nous nous réservons de définir rigoureusement par la suite. Il nous suffit de savoir pour le moment que, quand un corps s'échauffe, sa température s'élève, et qu'elle s'abaisse quand il se refroidit.

Quand on élève la température des corps, par exemple en les plaçant sur un foyer, ils éprouvent, en général, une variation de volume, presque toujours une dilatation; et si l'on met un obstacle à leur expansion libre, ils deviennent capables d'exécuter un certain travail mécanique, sans emprunter au milieu ambiant autre chose que de la chaleur. Nous allons commencer par constater ces faits généraux à l'aide de quelques expériences élémentaires.

1° Sur une base solide en bois sont fixées deux colonnes métalliques verticales A et B (*fig.* 1); leurs parties supérieures

Fig. 1.



sont percées de deux trous cylindriques horizontaux dirigés l'un vers l'autre, et dans lesquels on introduit une tige métallique CD. Une vis de pression A, qui peut serrer la tige, fixe l'une de ses extrémités, pendant que l'autre bout D reste libre d'avancer ou de reculer dans la deuxième colonne B, qui ne fait que le soutenir. On amplifie le mouvement au moyen d'un levier coudé DOE, dont la branche verticale très courte OD est chassée par l'extrémité D, et dont la branche horizontale très longue OE parcourt un limbe divisé. Sur la base et sous la

tige se trouve, soit une mèche imbibée d'alcool dans une auge en cuivre MN ou une rampe de becs de gaz qu'on allume; alors la tige s'échauffe. Tant que la température croît, le levier indicateur s'élève; quand elle devient constante, il demeure fixe, et, si elle diminue, il s'abaisse. Enfin, quand la barre est revenue à la température primitive, le levier occupe la division où il était en équilibre au début de l'expérience. Nous concluons de là que l'allongement produit par l'élévation de température est passager et disparaît avec la cause qui le provoque.

Tous les métaux que l'on place dans cet appareil éprouvent la même action, à des différences de grandeur près, et par conséquent leur dilatation dans les mêmes circonstances est, pour chacun d'eux, une propriété spécifique.

Si, tandis que l'on échauffe une des barres, on veut s'opposer à sa dilatation, il faudra exercer dans le sens de sa longueur un effort considérable, par exemple la charger d'un poids très lourd, à peine inférieur à celui qui produirait par compression, sur la barre froide, une diminution de longueur égale à l'allongement qu'on veut empêcher. Tout effort moindre serait surmonté, et la barre, en se dilatant, accomplirait un travail positif mesuré par le produit du poids déplacé par le chemin parcouru. Un travail négatif égal accompagnerait le retour à la température ordinaire. C'est cette dernière propriété que l'on utilise lorsque, pour rapprocher les deux bords d'une lézarde, on rive à chaud et de part et d'autre, sur le mur à consolider, une forte barre de fer, qu'on laisse ensuite revenir à la température ordinaire.

2° L'expérience suivante, connue sous le nom d'*expérience de S' Gravesande* (¹), établit que les corps solides non cristallisés demeurent semblables à eux-mêmes en se dilatant. Une sphère métallique (*fig.* 2) passe librement à travers un anneau de même substance qui l'embrasse suivant un grand cercle. Si l'on vient à chauffer la boule sans modifier la température de l'anneau, on constate qu'elle ne peut plus le traverser; mais elle est demeurée sphérique, et ce qui le prouve,

(¹) S' Gravesande, *Physices elementa mathematica experimentis confirmata, sive Introductio ad Philosophiam Newtonianam*; Genève, 1778, t. II, p. 660.

c'est qu'elle touche l'anneau sur tout son contour. D'ailleurs, dès que la sphère s'est mise en équilibre de température avec l'anneau, elle le traverse de nouveau sans difficulté.

Si l'on échauffe à la fois la sphère et l'anneau, celui-ci ne cesse pas d'embrasser exactement la sphère suivant un grand cercle : un solide creux se dilate donc comme s'il était plein.

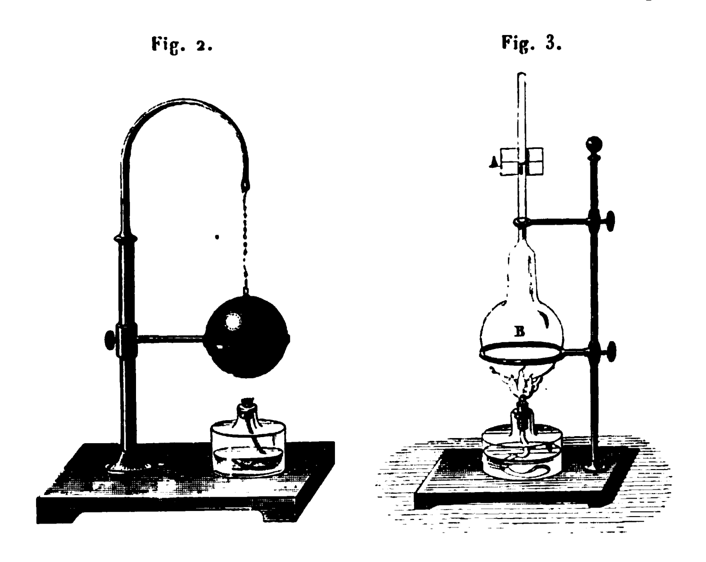


Fig. 2. Fig. 3.

3° Pour constater la dilatation des liquides, il suffit d'enfermer ceux que l'on veut essayer dans un ballon B terminé par un tube étroit (*fig*. 3), de marquer avec un index de papier A le sommet du liquide dans le tube, à la température initiale, et de plonger le ballon dans l'eau chaude. On voit d'abord le sommet de la colonne liquide baisser, par suite de la dilatation du vase; mais presque aussitôt le liquide remonte et dépasse l'index d'une quantité bien supérieure à son excursion primitive, d'où il suit que les liquides se dilatent plus que les solides. L'expérience inverse se fait en plongeant le ballon chaud dans l'eau froide : si l'on projette par petites quantités de l'eau chaude ou froide sur les parois du ballon, on renouvelle autant de fois que l'on veut l'expérience du double mouvement de la colonne liquide.

4° On doit à M. Tommasi [1] une disposition qui montre bien quelle est la puissance mécanique d'un liquide qui se dilate. Un tube en fer (*fig.* 4), bouché à sa partie inférieure et portant à son extrémité supérieure un filet de vis en relief, est rempli d'huile d'olive. Une rondelle en plomb de 6^{mm} d'épaisseur peut être disposée au-dessus de l'orifice du tube, où elle est maintenue par un chapeau en fer, vissé sur le tube et percé d'un trou correspondant à l'orifice. On chauffe le tube à l'aide d'une rampe verticale de becs de gaz, et l'huile dilatée force la portion de rondelle, qui correspond au trou du chapeau, à se détacher comme à l'emporte-pièce.

Fig. 4.

5° On montre la dilatation des gaz à l'aide d'un appareil identique à celui que représente la *fig.* 3; on le laisse rempli d'air et l'on introduit, dans le tube capillaire qui le termine, un index liquide A. Toutes les fois qu'on touchera le ballon avec la main, on verra l'index monter vivement; il en résulte que la dilatation des gaz est incomparablement plus grande que celle des liquides.

Au lieu de laisser le gaz se dilater, on peut ajouter du mercure par le tube A, et maintenir ainsi le volume constant, grâce à un accroissement de pression convenable. Dans ce cas, la chaleur a pour unique effet d'augmenter la pression du gaz. Celle-ci peut devenir énorme, pour une élévation suffisante de la température, et engendrer des effets mécaniques considérables.

En résumé, la chaleur appliquée aux corps solides, liquides ou gazeux leur fait éprouver une dilatation, et les rend capables d'exécuter du travail mécanique, à l'encontre des obstacles que l'on oppose extérieurement à leur expansion libre. Ces effets ne sont d'ailleurs pas les seuls que la chaleur puisse produire: quand on élève progressivement la température d'un solide, il finit par fondre; le liquide obtenu se réduit lui-même en va-

[1] *Journal de Physique théorique et appliquée*, 1re série, t. VI, 149; 1877.

peur à une température plus haute. De même un mélange d'oxygène et d'hydrogène que l'on échauffe suffisamment se transforme en vapeur d'eau, le charbon chauffé dans l'air disparaît en donnant de l'acide carbonique, etc. Tous les changements d'états, physiques ou chimiques, sont, comme le simple changement de volume, accompagnés d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur, et peuvent devenir des sources de travail mécanique. Citons, par exemple, le cas de la rupture d'un vase par l'eau qui se congèle ou par la combustion d'un mélange détonant.

Nous diviserons l'étude de la chaleur en trois Parties. Dans la première, nous étudierons la thermométrie et les dilatations; dans la seconde, nous nous occuperons de la calorimétrie; enfin, dans la troisième, de la théorie mécanique de la chaleur et de la propagation de la chaleur.

THERMOMÉTRIE. — DILATATIONS.

CHAPITRE PREMIER.

THERMOMÈTRE A MERCURE.

Température : températures constantes; températures égales. — Mesure conventionnelle des températures; degré de température. — Diverses échelles thermométriques. — Généralités sur les dilatations.

Thermomètre fondé sur la dilatation apparente du mercure dans le verre. — Thermomètre à poids. — Détermination du coefficient thermométrique et de la température au moyen du thermomètre à poids. — Construction du thermomètre à tige. — Détermination des points fixes. — Variation des points fixes. — Mesure exacte de la température à l'aide du thermomètre à tige. — Comparaison des thermomètres à poids et à tige.

TEMPÉRATURES : TEMPÉRATURES CONSTANTES, TEMPÉRATURES ÉGALES. — Quand on laisse séjourner dans la glace fondante un ballon plein de liquide, disposé comme celui de la *fig.* 3, le niveau du liquide dans le tube reste fixe en un certain point A, aussi longtemps qu'il demeure une portion de glace solide au sein de l'eau de fusion. Si l'on retire l'appareil de la glace et qu'au bout d'un temps quelconque on l'y porte une seconde, une troisième fois, etc., le niveau du liquide reviendra toujours se fixer au point A. On exprime ce fait en disant que la fusion de la glace s'opère à une température constante.

On démontre de même que la vapeur d'eau bouillant sous la pression de 760^{mm} est à une température constante. A cette température, le liquide occupe dans la tige de notre appareil un niveau C beaucoup plus élevé que A.

Retirons maintenant l'appareil de l'eau bouillante, et por-

tons-le dans l'eau froide; il se refroidira jusqu'à sa température primitive, et le niveau du liquide dans la tige occupera successivement toutes les positions intermédiaires à A et à C. Chacune de ces positions peut être considérée comme caractéristique d'une température particulière, et nous avons ainsi l'idée d'une échelle de température continue, que le corps parcourt dans le sens ascendant, quand le niveau du liquide se déplace de A vers C, et descendant, quand la colonne liquide se meut en sens contraire.

Tout appareil fournissant, comme celui que nous venons d'employer, une indication caractéristique de sa propre température, est appelé *thermomètre*. Nous allons chercher dans quelles conditions un thermomètre peut servir à indiquer la température des autres corps.

Quand on touche un thermomètre M, qui a séjourné dans la glace fondante, avec un corps N de masse et de nature quelconques, ayant aussi séjourné dans la glace, l'indication de l'instrument n'est pas modifiée.

Mais, si l'on met en contact deux thermomètres identiques M et N, ayant séjourné l'un dans la glace, l'autre dans la vapeur d'eau bouillante, le niveau du liquide s'élève dans M en même temps qu'il s'abaisse dans N; et, quand l'équilibre est établi, les niveaux du liquide dans les deux instruments coïncident. Le thermomètre N a cédé de la chaleur au thermomètre M et les deux corps sont ainsi arrivés à une même température, intermédiaire aux deux températures initiales.

Supposons maintenant le thermomètre M de masse négligeable par rapport à celle de N, mais cependant formé du même liquide contenu dans le même verre, de manière que les indications des deux instruments demeurent comparables. Alors la quantité de chaleur fournie par N à M pour établir l'équilibre de température est négligeable, et l'on vérifie en effet que la température finale indiquée par chacun des deux appareils se confond presque avec la température de l'eau bouillante; à la limite, c'est-à-dire si la masse de M était nulle, la coïncidence serait absolue.

Nous supposerons toujours dans ce qui suit que la masse du thermomètre que l'on emploie est en effet extrêmement

petite, et alors son indication correspond à la température initiale que l'on veut évaluer.

MESURE CONVENTIONNELLE DES TEMPÉRATURES ; DEGRÉ DE TEMPÉRATURE. — Les notions précédentes ne suffisent pas pour déterminer l'échelle de température que l'on doit employer. Prenons pour corps thermométrique une substance, telle que le mercure par exemple, dont le volume varie toujours dans le même sens quand la température s'élève; tout ce que nous savons, c'est qu'à chaque volume de l'appareil thermométrique correspond une valeur unique de la température, et inversement; c'est-à-dire que la température est une fonction du volume, variant dans le même sens que celui-ci. Cette fonction est, *a priori*, tout à fait arbitraire, et nous sommes libres de faire à son égard telles conventions qu'il nous plaira.

On s'accorde à définir la température t comme une fonction linéaire du volume V du thermomètre. Soit V_0 une valeur particulière de ce volume, on pose

(1) $$V = V_0(1 + ct)$$

ou

(2) $$t = \frac{V - V_0}{V_0 c}.$$

Cette manière de déterminer t satisfait aux conditions imposées ci-dessus : elle renferme encore deux coefficients V_0 et c dont la valeur doit être fixée par une convention supplémentaire. A cet effet, on choisit deux températures constantes, ordinairement celle de la glace fondante (1) et celle de la vapeur d'eau bouillant sous la pression de 760^{mm}, et l'on assigne arbitrairement les valeurs correspondantes de la température t. C'est ce qu'on appelle faire choix d'une échelle thermométrique. Dans l'échelle dite *centigrade*, on assigne la valeur 0° à la température de la glace, et 100° correspondent à la température de l'eau bouillante.

(1) Le choix de ces points fixes a été indiqué comme avantageux par Newton [*Scala graduum caloris* (*Transactions philosophiques*, 1701)].

Dans l'échelle centigrade on appellera donc *degré* de température *l'élévation de température nécessaire pour accroître le volume du corps thermométrique de la centième partie de la quantité dont il s'accroît quand on le porte de la glace fondante dans la vapeur d'eau bouillante, sous la pression de* 760^{mm}. Rien ne prouve *a priori* que les divers degrés de l'échelle ainsi déterminée correspondent à des absorptions de chaleur égales par la substance du thermomètre; mais, pour le moment, nous n'avons pas à nous préoccuper de cette question.

De la formule (1) on tire

$$c = \frac{V - V_0}{V_0 t}. \tag{3}$$

La constante c est désignée sous le nom de *coefficient thermométrique*, ou coefficient de dilatation du corps thermométrique. C'est la quantité dont s'accroît l'unité de volume du corps dont est formé le thermomètre quand la température s'élève de 1° conventionnel.

A priori, on peut employer indifféremment un très grand nombre de substances à faire des thermomètres, et l'on en a construit qui sont fondés sur la dilatation du mercure, de l'alcool, des métaux ou des gaz. Tous sont gradués de manière à marquer 0° et 100° quand ils sont plongés dans la glace fondante ou l'eau bouillante, et l'intervalle est divisé pour chacun d'eux en 100 parties égales. Il est clair que tous ces appareils s'accordent aux points fixes, mais il n'est pas évident qu'ils demeurent d'accord à toute température, car il faudrait pour cela que les lois de leur dilatation fussent identiques, ce qui n'est pas rigoureusement vrai. Il est donc de toute nécessité d'adopter un thermomètre déterminé, à l'exclusion de tous les autres. Nous verrons plus tard les raisons qui font adopter le thermomètre à air. Pour le moment, notre choix ne peut être qu'empirique, et nous nous servirons, entre 0° et 100°, du thermomètre à mercure, dont les indications coïncident à peu près, dans ces limites, avec celles du thermomètre à air.

DIVERSES ÉCHELLES THERMOMÉTRIQUES. — L'échelle centigrade, proposée par Celsius, professeur d'Astronomie à l'Université

d'Upsal, est aujourd'hui presque exclusivement adoptée par les physiciens de tous les pays ; mais, dans l'usage vulgaire, on a conservé deux autres échelles, l'échelle dite de Réaumur, proposée par De Luc (¹), et l'échelle de Fahrenheit (²). Le zéro centigrade correspond au zéro Réaumur et au degré 32 de l'échelle de Fahrenheit ; le point 100° correspond à 80° Réaumur et à 212° Fahrenheit. 1° C vaut $\frac{4}{5}$ de degré Réaumur et $\frac{9}{5}$ de degré Fahrenheit. On passera sans peine d'une de ces échelles à l'autre (³).

Le volume d'un corps ne peut décroître indéfiniment ; toutes les échelles thermométriques sont donc limitées dans le sens des températures décroissantes. La diminution de volume qu'éprouve un gaz pour un abaissement de température de 1° est de $\frac{1}{273}$ de son volume à zéro : il est donc impossible de définir par le thermomètre à gaz une température inférieure à — 273° C., et encore cette température est-elle absolument irréalisable, puisqu'on ne peut concevoir que le volume du gaz devienne rigoureusement nul. Quant aux thermomètres construits avec des corps solides ou liquides, on pourrait croire au premier abord qu'ils permettront de définir des températures beaucoup plus basses (⁴). Mais il ne peut en être

(¹) *Voir* De Luc, *Recherches sur l'atmosphère*, t. II, p. 244 à 283. Le vrai thermomètre de Réaumur marquait 80° « à la plus haute température que l'alcool puisse supporter sans bouillir » et, par conséquent, son indication dans l'eau bouillante différait peu de 100°. Le zéro était le point de congélation de l'eau.

(²) Proposé en 1714. En 1724, Fahrenheit fit connaître, dans les *Transactions philosophiques*, la manière dont il le graduait, et indiqua en même temps les points d'ébullition de plusieurs liquides.

Le zéro Fahrenheit correspond à peu près à la température à laquelle descend un thermomètre plongé dans un mélange de glace et de sel (—17°,77), et c'est ainsi, en effet, que Fahrenheit déterminait le zéro. Dans cette échelle le degré correspond sensiblement à une augmentation de volume du mercure égale à $\frac{1}{11000}$ de sa valeur.

(³) On a

$$T_R = \frac{4}{5} T_C, \quad T_F = 32 + \frac{9}{5} T_C.$$

(⁴) Le mercure se dilate de $\frac{1}{5550}$ de son volume à zéro, pour une élévation de température de 1°. Si l'on supposait que son volume pût être diminué de moitié, on pourrait définir une température de — 2775°. Mais une telle hypothèse est évidemment contraire à tout ce que nous savons relativement à la



ainsi, car si un corps solide ou liquide se trouvait porté à une température inférieure à — 273° du thermomètre à air, il fournirait le moyen d'abaisser la température d'un gaz au-dessous de cette limite, ce qui est dénué de sens.

On peut, au contraire, concevoir sans peine un très haut degré de raréfaction de la matière; mais nous ignorons absolument s'il y a ou s'il n'y a pas une limite à la dilatation des gaz, et, par suite, si l'échelle des températures définies par le thermomètre à air est limitée ou non dans le sens des températures croissantes.

GÉNÉRALITÉS SUR LES DILATATIONS. — Pour tout corps différent de la substance thermométrique, le volume est une fonction inconnue de la température t:

$$(4) \qquad V = f(t).$$

L'expérience enseigne que les solides ou les liquides se dilatent très peu dans les limites de température que nous savons produire, et par suite la fonction continue V peut être développée en série très convergente à l'aide de la formule de Maclaurin

$$(5) \qquad V = f(0) + \frac{t}{1} f'(0) + \frac{t^2}{1.2} f''(0) + \dots$$

On a donc été conduit à essayer, pour représenter le volume des corps aux diverses températures, des formules empiriques de la forme

$$(5\ bis) \qquad V = V_0(1 + at + bt^2 + \dots),$$

a, b, ... étant des constantes de valeur très petite et rapidement décroissante.

Si l'on suppose t assez petit, on peut arrêter le développement au second terme et l'on obtient alors, dans les limites où cette approximation est permise,

$$(6) \qquad V = V_0(1 + at),$$

---

faible compressibilité des liquides. Il est probable que leur volume à zéro diffère très peu du plus petit volume qu'ils soient susceptibles d'occuper.

formule identique à la formule (1), que nous avons admise pour définir la température au moyen de la substance thermométrique. Cela signifie que, dans les limites où la formule (6) est applicable, le corps auquel elle se rapporte pourrait servir à construire un thermomètre dont les indications coïncideraient avec celles de notre thermomètre type. Dans les mêmes limites, le coefficient a s'appelle le *coefficient de dilatation cubique* de la substance considérée.

Dans des limites plus larges, il est nécessaire de conserver, dans la formule (5), au moins le terme en t^2. On appelle alors *coefficient de dilatation moyen* entre deux températures t et t' le rapport

$$\alpha = \frac{V - V'}{V_0(t - t')};$$

α n'est plus une constante, mais bien une fonction de t et de t'.

Si l'on donne à t une valeur déterminée et qu'on fasse tendre t' vers la valeur limite t, le quotient $\frac{V - V'}{t - t'}$ tend lui-même vers une valeur finie et déterminée, qui est la dérivée de la fonction V prise par rapport à t. Le coefficient α tend aussi vers une valeur limite α', désignée sous le nom de *coefficient de dilatation vrai à la température t*. Soit, par exemple, un corps pour lequel le volume est exactement représenté par la formule à trois termes

$$V = V_0(1 + at + bt^2),$$

on aura pour valeur du coefficient moyen entre zéro et t

$$\alpha = a + bt,$$

et pour valeurs du coefficient vrai à 0° et à t°,

$$\alpha'_0 = a, \quad \alpha'_t = a + 2bt.$$

Quand la température demeure comprise dans des limites qui ne sont pas excessivement écartées, on peut apporter dans les calculs de dilatation quelques simplifications qu'il est bon de connaître.

1° *Dilatation linéaire des solides.* — Nous écrirons la formule (5 *bis*) sous la forme

$$(7) \qquad V = V_0(1 + C).$$

La dilatation cubique C peut en général être considérée comme un infiniment petit du premier ordre, c'est-à-dire qu'on peut négliger les quantités de l'ordre de C^2, comme inférieures aux plus petites quantités mesurables. Si on les conservait dans les calculs, elles seraient sans influence sur les dernières décimales connues exactement dans les quantités que l'on évalue.

Soit L une des dimensions du corps solide considéré. Nous avons admis, comme établi par l'expérience de S' Gravesande, qu'un corps solide demeure semblable à lui-même en se dilatant; il en résulte que l'on a, au degré d'approximation convenu,

$$(8) \qquad L = L_0(1 + C)^{\frac{1}{3}} = L_0(1 + \tfrac{1}{3}C);$$

on aurait de même, en désignant par S la surface d'une section plane du corps considéré,

$$(9) \qquad S = S_0(1 + C)^{\frac{2}{3}} = S_0(1 + \tfrac{2}{3}C).$$

En d'autres termes, *la dilatation cubique est le triple, la dilatation superficielle le double de la dilatation linéaire.*

2° *Dilatation apparente des liquides.* — Soient Δ la dilatation vraie ou absolue d'un liquide, D sa dilatation apparente dans un vase dont la dilatation cubique est C. Soient de plus V le volume apparent, V' le volume vrai du liquide à une certaine température, V_0 le volume commun du vase et du liquide à zéro; on a les relations

$$(10) \qquad \begin{cases} V' = V_0(1 + \Delta), \\ V = V_0(1 + D), \\ V' = V\ (1 + C), \end{cases}$$

d'où

$$1 + \Delta = (1 + D)(1 + C),$$

et, comme les quantités Δ, D, C sont des quantités très petites,

$$(11) \qquad \Delta = D + C.$$

La dilatation absolue d'un liquide est donc égale à la somme de sa dilatation apparente et de la dilatation cubique du vase.

THERMOMÈTRE A MERCURE.

THERMOMÈTRE FONDÉ SUR LA DILATATION APPARENTE DU MERCURE DANS LE VERRE. — Soient V_0 et V les volumes apparents que prend, dans un vase de verre, une même masse de mercure portée successivement aux températures centigrades o et t. La dilatation apparente D de l'unité de volume entre o et t° est

$$D = \frac{V - V_0}{V_0},$$

et le coefficient thermométrique c ou dilatation apparente pour une élévation de 1°

$$c = \frac{D}{t} = \frac{V - V_0}{V_0 t}.$$

Le coefficient thermométrique c varie évidemment avec la nature du verre employé à la construction du thermomètre, mais ne dépend ni de la forme ni des dimensions qu'on lui attribue.

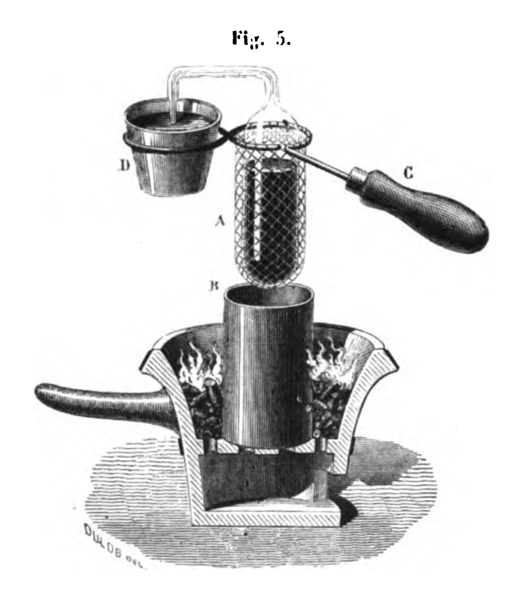
Les physiciens donnent au thermomètre à mercure deux dispositions très différentes, connues sous les noms de *thermomètre à tige* et de *thermomètre à poids*. Nous allons les étudier successivement.

THERMOMÈTRE A POIDS. — DÉTERMINATION DU COEFFICIENT THERMOMÉTRIQUE ET DE LA TEMPÉRATURE AU MOYEN DU THERMOMÈTRE A POIDS. — Cet instrument est un vase de verre pouvant contenir au moins 200^{gr} de mercure; il est prolongé par un tube étroit deux fois recourbé et terminé en pointe. On commence par le peser; ensuite on le remplit de mercure, et, pour faire aisément cette opération, on peut employer la disposition représentée *fig.* 5. Le tube est maintenu dans une grille de fer A qu'on soutient par un manche C; sa pointe pénètre dans un godet de porcelaine D qui est plein de mercure, et l'on plonge la grille dans un cylindre de fer B chauffé par un fourneau.

Alors l'air du tube se dilate et s'échappe à travers le godet; et,

si l'on soulève l'instrument pour le laisser refroidir, la contraction de l'air permet au mercure de pénétrer dans le vase. On redescend ensuite le tube que l'on chauffe de nouveau jusqu'à faire bouillir le mercure déjà introduit, afin de chasser l'air restant par les vapeurs mercurielles, et, après quelques minutes d'ébullition, on laisse lentement refroidir l'appareil, qui se remplit entièrement lorsque l'ébullition a été suffisamment

Fig. 5.



prolongée. S'il restait encore quelques bulles d'air, il faudrait recommencer l'opération.

Quand le thermomètre est entièrement rempli et qu'il est revenu à la température ordinaire, on le place dans de la glace pilée en maintenant sa pointe toujours plongée dans le mercure et, après un quart d'heure d'immersion, il est plein à zéro. A ce moment on vide le godet D et on le remet en place. Quandl'appareil se réchauffe ensuite dans l'air jusqu'à la température ambiante, une partie du mercure se déverse dans le godet; mais, en pesant le tout et en retranchant du poids total celui du tube et du godet, on obtient le poids P du mercure qui remplissait le vase à zéro.

Si l'on porte ensuite l'appareil dans une enceinte chauffée à t°, une nouvelle quantité de mercure tombe dans le godet et, quand l'équilibre de température est établi, on recueille tout le mercure expulsé : soit p son poids, il est facile de trouver une relation entre P, p, t et le coefficient thermométrique c.

Désignons par V_0 le volume commun à zéro du vase et du mercure qui le remplit; par D_0 la densité du mercure à zéro. L'appareil contient à t° un poids $P-p$ de mercure, dont le volume à zéro était $\frac{P-p}{D_0}$, et dont le volume réel à t° est $\frac{P-p}{D_0}(1+\Delta)$. Ce volume est égal au volume dilaté de l'enveloppe de verre $\frac{P}{D_0}(1+C)$; on a donc l'équation

$$\frac{P-p}{D_0}(1+\Delta)=\frac{P}{D_0}(1+C) \tag{12}$$

et, puisque $1+\Delta=(1+C)(1+D)$, d'après l'équation (11),

$$(P-p)(1+D)=P, \tag{13}$$

$$\frac{D}{t}=c=\frac{p}{(P-p)t}. \tag{14}$$

Cette dernière équation permet de déterminer la température t au moyen des données immédiates de l'expérience p et P, pourvu que c soit connu. On détermine ce coefficient à l'aide d'une expérience préliminaire. Pour cela, on portera l'appareil à une température connue, 100° par exemple, et l'on déterminera le poids ϖ du mercure expulsé. L'équation (14) donne

$$c=\frac{\varpi}{100(P-\varpi)}. \tag{15}$$

Dulong et Petit ont trouvé $c=\frac{1}{6480}$ en moyenne; mais le coefficient c varie avec la nature du verre que l'on emploie, et il est nécessaire de déterminer sa valeur sur l'instrument même dont on se sert. Cette opération, faite une fois pour toutes,

remplace la graduation qu'il faut effectuer sur le thermomètre à tige, comme nous le verrons tout à l'heure.

CONSTRUCTION DU THERMOMÈTRE A TIGE. — On choisit d'abord le tube thermométrique. Il doit être bien régulier et exempt de bulles ou de stries: son canal intérieur doit être fin et, ce qui est la qualité essentielle, il doit être parfaitement cylindrique. Pour savoir si cette condition est remplie, il faut introduire dans ce canal une colonne continue de mercure de 50^{mm} environ, la promener de l'un à l'autre bout du tube et mesurer sa longueur exacte dans les diverses positions qu'elle occupe. Quand, en avançant, elle s'allonge ou se raccourcit sensiblement, le tube doit être abandonné; mais, lorsque sa longueur demeure constante à 1^{mm} près, de l'une à l'autre extrémité, ce tube peut être considéré comme bon. On s'apercevra que, pour en découvrir un, il faut en essayer et en rejeter beaucoup.

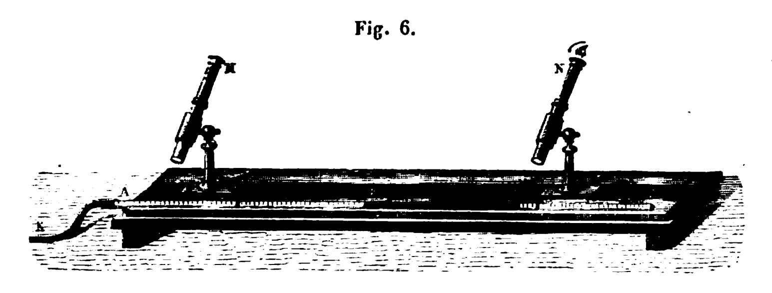
Le tube étant choisi, on le lave d'abord à l'acide azotique bouillant, pour brûler les matières organiques qu'il contient, puis à l'eau pour le rincer, et on le dessèche par un courant d'air chaud. On le porte ensuite sur la machine à diviser pour y tracer des divisions équidistantes, égales ordinairement à $0^{mm},5$. Ces divisions se faisaient autrefois au diamant; mais les traits que l'on marquait ainsi étaient larges, inégaux, écaillés sur les bords et diminuaient la résistance du verre. Il vaut mieux couvrir le tube avec une couche du vernis des graveurs, le laisser sécher et faire la division avec un burin d'acier, qui n'enlève que le vernis et met le verre à découvert sur les parties qu'il touche. Il suffit ensuite de passer sur les traits un pinceau mouillé avec de l'acide fluorhydrique étendu pour attaquer le verre aux parties qui ont été mises à nu, sans toucher à celles que protège le vernis et pour obtenir des divisions régulières et fines. Elles sont de longueur égale, mais elles correspondent à des capacités généralement différentes et qu'il faut mesurer.

Cette mesure peut se faire avec une précision très grande au moyen de l'appareil représenté *fig.* 6. Il se réduit à une table de fonte rabotée, creusée d'un sillon longitudinal dans lequel glissent à frottement les pieds C et D de deux lunettes M et N.

Le tube se fixe en AB parallèlement à la rainure; il contient une colonne de mercure EE que l'on déplace à volonté en soufflant dans un tuyau de caoutchouc K; les lunettes visent sur les divisions, les amplifient assez pour qu'on puisse à l'œil les subdiviser approximativement en dixièmes, et permettent d'observer les points où affleurent les deux extrémités du mercure dans toutes les positions qu'on lui donne.

Admettons que les 20 premières divisions aient une capacité égale et qu'on la prenne pour unité. On introduit dans le tube une colonne de mercure A*m* commençant au zéro A de la graduation et laissant de *m* en B environ 20 divisions non

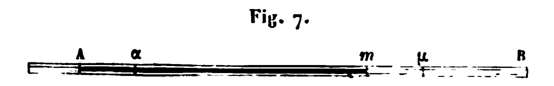
Fig. 6.



remplies (*fig.* 7). Si l'on fait avancer l'une des extrémités de 5 divisions, de A en α, l'autre extrémité marchera de m en μ; les volumes de Aα et $m\mu$ seront égaux et les nombres de divisions qu'ils comprennent seront en raison inverse de la capacité de chacune d'elles. Si par exemple il y a 5, 1 divisions de m en μ, chacune d'elles vaudra $\frac{5}{5,1}$; on continuera ensuite de faire avancer successivement l'extrémité A de 5 en 5 divisions, ce qui permettra de jauger de la même manière toute la partie du tube comprise entre μ et B. Après cela, il faudra prendre une longueur de mercure de moins en moins grande et comparer aux 20 premières divisions celles qui sont en deçà de m. Enfin on résumera toutes ces mesures dans un tableau contenant d'un côtés les numéros d'ordre de chaque groupe de 5 divisions, et de l'autre leur capacité moyenne. Cette table servira dans la suite pour calculer la température avec toute la précision possible.

Le plus souvent, les constructeurs remplacent cette méthode de graduation par la suivante qui est plus simple. Après avoir choisi un tube et avant de le diviser, ils introduisent dans l'intérieur environ 25mm de mercure (*fig.* 7), et ils en mesurent

Fig. 7.



la longueur $A\alpha$ par la machine à diviser, en comptant le nombre de tours qu'il faut faire pour transporter le microscope de cette machine depuis A jusqu'en α. Arrivés là, ils font glisser le mercure jusqu'à placer en α l'extrémité qui était d'abord en A ; ils mesurent de nouveau la longueur de la colonne, et ils continuent ainsi jusqu'à l'autre bout du tube. Ces longueurs successives l, l', l'', qui diffèrent fort peu de l'une à la suivante, correspondant à des capacités successives égales, ils divisent chacune d'elles en 50 parties. De cette façon, les divisions n'ont plus la même longueur dans toute l'étendue de la tige, mais elles ont sensiblement la même capacité. Cette méthode ne peut être considérée comme suffisante qu'avec un tube excellent.

Il faut maintenant adapter à cette tige graduée le réservoir à mercure. Comme il doit être fait avec le même verre que le tube, on le souffle à une des extrémités avec la lampe d'émailleur. Il est commode de lui donner la forme d'un cylindre ayant le diamètre extérieur de la tige elle-même. Sa dimension doit être calculée d'avance, suivant l'usage auquel on destine le thermomètre que l'on construit. Quand cet instrument doit être très sensible, il faut que chaque degré de température corresponde à un grand nombre de divisions, et ce nombre doit être très petit si le thermomètre est fait en vue de parcourir une échelle très étendue. Voici comment on calculera la capacité V du réservoir, pour que chaque degré de température occupe un nombre n de divisions, après qu'on aura mesuré la capacité μ à zéro de chacune d'elles. Le coefficient thermométrique c a pour expression $\frac{n\mu}{V_0}$; pour le calcul approximatif,

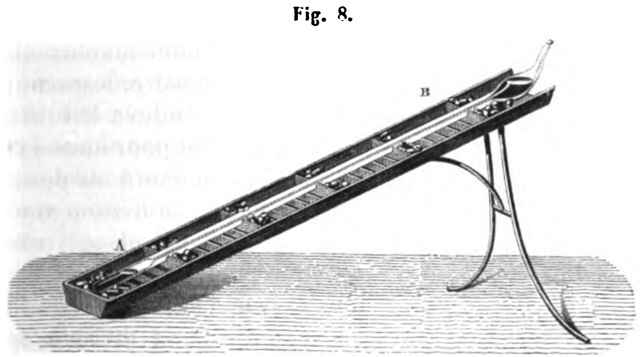
nous pouvons admettre que c est égal à la valeur $\frac{1}{6480}$ trouvée par Dulong et Petit; on a donc

$$V_0 = 6480\, n\mu.$$

A la vérité, après avoir calculé le volume V_0, que l'on doit donner au réservoir, on ne pourra pas le réaliser exactement dans l'opération du soufflage, mais il sera toujours aisé d'en approcher. Par suite, le nombre de divisions occupées par 1° sera à peu près égal à n, et c'est le but que l'on voulait atteindre.

Pour introduire le mercure dans le réservoir ainsi préparé, on opère, à peu de chose près, comme nous l'avons fait pour

Fig. 8.



le baromètre ou pour le thermomètre à poids. On commence par souffler ou souder, à l'autre bout du tube, un entonnoir assez grand pour contenir la totalité du mercure qui doit remplir le thermomètre, et, après y avoir versé ce mercure, on dépose le tube sur un gril incliné AB (*fig.* 8). En chauffant avec des charbons, l'air intérieur s'échappe et, quand ensuite on refroidit, le mercure prend la place de l'air qui est sorti. Il faut avoir soin d'échauffer le verre dans toute sa longueur aussi bien que le mercure dans toutes ses parties et de faire bouillir ce liquide plusieurs fois consécutivement dans le réservoir pour ne laisser aucune trace d'humidité dans l'appareil.

Avant de fermer le thermomètre, il est nécessaire de le porter à la température maximum qu'il doit indiquer, afin de chas-

ser de la tige l'excédent de mercure, et de le refroidir ensuite, pour voir approximativement vers quel point se trouvera le zéro et quel sera le minimum de température que l'instrument pourra donner. Ces essais ont pour but de déterminer à l'avance la quantité de mercure qu'il faut laisser. Quand ils sont terminés, on réchauffe le tube jusqu'à faire arriver le mercure au sommet de la tige et chasser tout l'air qu'elle contenait, et on le ferme dans le dard du chalumeau.

DÉTERMINATION DES POINTS FIXES. — Il reste enfin à chercher les points fixes 0 et 100. Pour le premier, l'opération est très simple. On enfonce l'appareil tout entier dans une éprouvette à pied remplie de glace (*fig.* 9); on attend que la colonne mercurielle soit devenue stationnaire, ce qui ne tarde guère, et l'on soulève le tube juste de ce qu'il faut pour apercevoir le sommet du mercure au-dessus de la glace et lire la division vis-à-vis de laquelle il est placé : c'est là qu'est le point zéro. On ne le marque pas sur la tige, mais on inscrit le numéro de la division sur le cahier des observations. Soit n_0 ce numéro d'ordre.

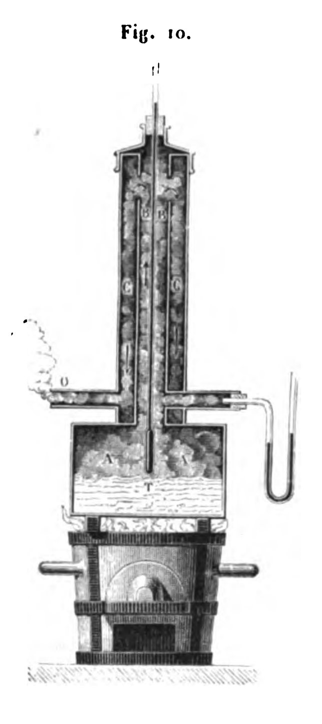
Fig. 9.



La détermination du point 100 exige plus de précautions. Nous avons dit jusqu'à présent que la température de 100° est celle de l'ébullition de l'eau sous la pression de 760^{mm}; cela n'est vrai qu'avec de nombreuses restrictions. Il y a d'abord une influence exercée par l'impureté plus ou moins grande du liquide; quelques traces d'un sel dissous dans l'eau retardent notablement son ébullition. Il y a ensuite une erreur qui vient de la profondeur à laquelle on plonge le réservoir; car dans l'eau bouillante la température croît depuis la surface jusqu'au fond. Enfin la nature du vase où se fait l'é-

bullition exerce une action que l'on constate par l'épreuve suivante. Faites bouillir de l'eau dans un ballon de verre et enlevez ensuite le fourneau : l'ébullition cessera et l'eau commencera à se refroidir; mais jetez-y de la limaille de fer, vous verrez l'ébullition se reproduire aussitôt, bien que cette limaille ait dû refroidir encore le liquide. Cela prouve que l'eau bout dans un ballon de verre à une température plus haute que dans un vase métallique; d'après Gay-Lussac, la différence peut atteindre 1°.

Fig. 10.



Toutes ces causes de variations jetteraient une grande incertitude sur la détermination du point 100 si Rudberg n'avait montré qu'on peut les annuler toutes à la fois en plongeant le thermomètre, non dans l'eau, mais dans la vapeur qu'elle fournit. Alors la pureté de cette eau n'est plus nécessaire, la nature du vase n'a plus d'influence et il n'y a plus à se préoccuper de la profondeur du liquide.

Pour faire l'expérience, on emploie communément l'étuve représentée *fig.* 10. Le thermomètre T est soutenu dans le couvercle par un bouchon percé. La vapeur, en s'élevant, l'enveloppe de toutes parts; elle redescend ensuite dans le manchon CC qui prévient le refroidissement du tube BB; elle s'échappe enfin par l'ouverture O. On fait communiquer l'intérieur du vase avec un manomètre à eau dessiné dans la figure, afin de savoir si la vapeur n'a point un excès de pression dont on devrait tenir compte. Il faut avoir soin de descendre assez le thermomètre pour que le mercure tout entier soit dans la vapeur et le relever ensuite pour lire la division qui correspond au sommet du mercure. Soit n_T cette division; elle marque la température T de la vapeur et on l'in-

scrit, comme la première n_0, sur le cahier des observations.

Cette température T est égale à 100° lorsque la pression est 760mm; mais, en général, le baromètre est à une hauteur H au moment où l'on fait l'observation et, comme l'eau bout à une température d'autant plus haute que la pression est plus élevée, la température T n'est pas constante; mais on la trouvera dans des tables qui donnent la valeur de T aux diverses pressions (¹).

Connaissant les divisions n_0 et n_T qui correspondent aux températures zéro et T, il faut maintenant dire comment on déterminera la température t quand le mercure s'arrêtera à une division quelconque n_t : pour cela il suffit de remarquer que les températures t et T seront proportionnelles aux dilatations apparentes qui leur correspondent, c'est-à-dire aux capacités de la tige depuis n_0 jusqu'à n_t d'une part et depuis n_0 jusqu'à n_T de l'autre, et l'on trouvera ces capacités dans la table de graduation du tube que l'on a commencé par construire.

Fig. 11.

Le thermomètre que nous venons de décrire porte, comme on le voit, des divisions arbitraires soigneusement graduées. C'est le seul qu'on puisse employer pour les recherches de précision; mais il exige une table et un calcul pour donner la température, ce qui complique l'instrument. Pour l'usage ordinaire, il est préférable de marquer les degrés sur le tube quand il est déjà rempli de mercure. On commence alors par déterminer les points A et C (*fig.* 11) où s'arrête le mercure pour les températures zéro et 100°, et l'on fait les divisions de la manière suivante.

On porte le thermomètre à 50° environ, et, en chauffant la tige en A avec un chalumeau, on détache la colonne de mercure AD qui devient libre et qu'on peut faire glisser dans le tube. On amène d'abord son extrémité supérieure en C et l'on note son autre extrémité D_1; on ramène ensuite l'extrémité inférieure de la colonne au point zéro et son extrémité supérieure

(¹) Voir les Tables publiées par M. Broch, *Travaux du Bureau international des Poids et Mesures*, t. I, p. A.46; 1881.

est en D_2; il est clair que le milieu D de l'intervalle $D_1 D_2$ se trouve à la moitié de la capacité AC et indique exactement le point 50°. On répétera entre A et D et entre D et C l'opération qui vient d'être faite entre A et C, ce qui fera connaître les points 25° et 75°. Ayant ainsi déterminé les quatre points de repère 0°, 25°, 50°, 75°, 100°, on divisera leurs intervalles en 25 parties d'égale longueur qui auront sensiblement la même capacité et marqueront les degrés de zéro à 100°.

Mais les instruments que l'on construit ainsi ne peuvent être aussi précis que les précédents. On comprendra d'ailleurs l'impossibilité qu'il y a de marquer les températures à des places fixes quand on saura que les thermomètres sont sujets à des oscillations que l'on connaît sous le nom de *déplacement du zéro*.

VARIATIONS DES POINTS FIXES. — Quand on a déterminé les points fixes immédiatement après la construction d'un thermomètre et qu'on renouvelle l'opération quelque temps après, on ne trouve pas les mêmes résultats. Ces points se sont élevés quelquefois de 1°, comme si le vase avait diminué de capacité avec le temps. Despretz, qui a fait sur ce sujet des études suivies, a vu ces déplacements se continuer progressivement pendant cinq années; et ce qu'il y a de plus fâcheux, c'est que ces oscillations se produisent brusquement quand on porte brusquement l'appareil à des températures très différentes.

Voici, d'après M. Berthelot (¹), ce qui se produit quand on veut vérifier la position des point fixes.

Point 100. — Quand on laisse séjourner le thermomètre dans la vapeur d'eau, le point extrême de la colonne thermométrique change sensiblement, par suite de l'agrandissement du réservoir, jusqu'à un terme fixe qui n'est atteint qu'au bout d'un quart d'heure ou une demi-heure. Ce phénomène se produit même avec des thermomètres construits depuis dix ans, et il se reproduit chaque fois que l'on porte l'instrument à 100°, après l'avoir conservé à la température ordinaire pendant quelques mois.

Point zéro. — Un thermomètre possède en général deux

(¹) *Journal de Physique théorique et appliquée*, 1re série, t. II, p. 18; 1883.

zéros : l'un z_0 s'observe après plusieurs années de construction sur un instrument qui, après avoir été porté plus d'une fois à 100°, a été abandonné plusieurs mois à la température ordinaire. L'autre zéro z_{100} s'observe quand on place dans la glace fondante un thermomètre qui vient d'être porté à 100°. Il diffère plus ou moins du précédent suivant la nature du verre, souvent de plusieurs dixièmes de degré ([1]); il correspond à la capacité dilatée du réservoir.

Si, au lieu de porter le thermomètre à 100°, on l'amène à une température quelconque t, inférieure à 100°, et qu'on l'y maintienne pendant un temps suffisant, le zéro éprouve encore un déplacement dont la valeur varie, d'après M. Pernet ([2]), proportionnellement au carré de la température. En désignant par z_t et z_{100} les positions du zéro déprimé par l'emploi des températures t et 100°, par z_0 la position du zéro non déprimé, on a

$$z_t = z_0 - (z_0 - z_{100})\frac{t^2}{100^2}. \quad (1)$$

Toutes ces variations sont attribuées à la trempe du verre et aux mouvements moléculaires qui se produisent avec le temps ou qui résultent d'un brusque changement de température. Pour remédier autant que possible à ces inconvénients, il faut déterminer le point zéro non déprimé z_0 et le zéro déprimé z_{100}. *La valeur du degré sera prise égale à la centième partie de l'intervalle des points fixes déprimés*, et s'obtiendra en déterminant successivement: 1° le point 100 après une immersion de plus d'un quart d'heure dans la vapeur d'eau bouillante et 2°, immédiatement après, le point 0.

MESURE EXACTE DE LA TEMPÉRATURE A L'AIDE DU THERMOMÈTRE A TIGE. — Pour calculer exactement la température à l'aide d'un

---

([1]) D'après M. Pernet (*Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 523; 1881) cette différence est d'environ 0°,2 pour un thermomètre en cristal; elle peut atteindre 0°,8 pour les thermomètres allemands en verre de soude.

([2]) M. Marek est le premier qui ait appliqué systématiquement ces corrections de pression dans toutes ses observations. Voir *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures : Pesées*, par M. Marek, t. I, p. D.5. et *Thermomètre à mercure*, p. B.8.

thermomètre à tige, il faut tenir compte : 1° du déplacement du zéro, 2° de la variation de la capacité du réservoir sous l'action des pressions tant intérieures qu'extérieures qu'il supporte. Une augmentation de la pression extérieure agit comme le ferait une élévation de température pour chasser du mercure du réservoir dans la tige; une pression intérieure agit en sens inverse.

La pression intérieure provient de la colonne de mercure soulevée dans la tige et du gaz qui peut être resté dans l'appareil, au moment où le thermomètre a été fermé. Cette dernière pression sera toujours négligeable si le constructeur a ménagé au sommet de la tige un petit réservoir de capacité assez grande par rapport à celle de la tige; mais il n'en est pas de même de la pression due à la colonne. Un thermomètre sensible observé : 1° dans la situation horizontale, 2° dans la situation verticale, marque une température plus basse de plusieurs centièmes de degré dans cette dernière position. C'est précisément par une série d'observations des thermomètres horizontal et vertical qu'on détermine le coefficient de réduction relatif à la pression intérieure. Si le verre du réservoir est mince, ce coefficient est sensiblement égal à celui qui caractérise la pression extérieure : on mesure directement ce dernier en enfermant le réservoir du thermomètre dans un bain de mercure, au-dessus duquel on peut raréfier ou comprimer l'air à des pressions mesurées par un manomètre.

L'influence des variations de la pression atmosphérique, en un même lieu, est d'ailleurs très faible.

Cela posé, pour déduire la température vraie de la lecture d'un thermomètre à mercure à échelle arbitraire, on effectuera les corrections suivantes : 1° correction de calibrage pour ramener la lecture à ce qu'elle eût été, si toutes les divisions de la tige avaient des capacités égales. Cette correction se fait à l'aide d'une table dressée une fois pour toutes, comme il a été indiqué précédemment; 2° *si la pression extérieure est notablement différente de* 760^{mm}, on effectue la correction qui ramène la lecture à ce qu'elle eût été pour une pression extérieure de 760^{mm}; 3° enfin on effectue une correction pour réduire la lecture effectuée à ce qu'elle eût été si le thermomètre était horizontal.

De la lecture ainsi corrigée, on soustrait la lecture correspondant à la glace fondante, déterminée aussitôt après l'expérience [1]. Il ne reste plus qu'à réduire en degrés la différence des deux lectures corrigées, ce qui se fait au moyen de la valeur de l'intervalle fondamental, déterminé comme il a été dit ci-dessus.

En prenant toutes ces précautions, M. Pernet [2] a reconnu que tous les thermomètres à mercure deviennent comparables entre 0° et 100° à moins de ± 0°,02, *quelle que soit la nature du verre dont ils sont formés.*

Pour les mesures calorimétriques, on emploie le plus souvent des thermomètres à échelle très peu étendue, et l'on évite de les soumettre à des températures plus hautes ou plus basses que celles qu'ils sont destinés à mesurer. On peut alors avoir des thermomètres assez délicats pour indiquer des variations de température de $\frac{1}{200}$ de degré.

COMPARAISON DES THERMOMÈTRES A POIDS ET A TIGE. — Le thermomètre à tige et le thermomètre à poids ne sont que deux formes différentes d'un même appareil et, pourvu qu'ils soient formés du même verre, ils doivent marcher d'accord dans toute l'étendue de leur échelle. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer que, dans ces deux instruments, le coefficient thermométrique est le même: c'est le coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre dont le thermomètre est formé. Le coefficient thermométrique étant donné et l'échelle thermométrique choisie, l'équation (3) qui détermine la température ne renferme plus rien d'arbitraire, qui puisse varier d'un appareil à un autre.

Admettons d'ailleurs que le mercure s'arrête en A à zéro (*fig.* 11) dans un thermomètre à tige. Quand on chauffe le mercure à t^o, son niveau se fixe en D; si la tige du thermomètre était coupée en A, la quantité même de mercure qui monte

---

[1] Si l'on ne peut faire cette détermination et si la température t que l'on mesure a été maintenue assez longtemps, il faut calculer la dépression du zéro à l'aide de la formule de M. Pernet.

[2] PERNET, *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 523; 1881.

dans la tige se déverserait à l'extérieur et pourrait être recueillie et pesée. L'appareil deviendrait un thermomètre à poids. Les deux thermomètres ont donc cela de particulier que c'est la même quantité de mercure qui s'élève dans la tige de l'un et s'écoule dans le réservoir de l'autre.

Il semblerait d'après cela que l'on peut employer indifféremment dans toutes les recherches le thermomètre à poids ou le thermomètre à tige. Dulong et Petit préféraient l'emploi du thermomètre à poids, imaginé par eux pour s'affranchir des imperfections inévitables du thermomètre à tige (1) (telles que défaut de calibrage exact des tubes, etc.) et pour profiter du haut degré de précision que comporte l'usage des pesées. Dans leurs Mémoires, ces savants ont fourni les plus beaux exemples de l'usage de cet appareil; mais cet usage est restreint, moins encore à cause de la manipulation qu'il exige pour chaque mesure que de la difficulté qui résulte de sa masse considérable. Pour ne citer qu'un exemple, il ne peut remplacer le thermomètre à tige dans les opérations, si délicates, de la calorimétrie, où l'on n'a affaire qu'à de faibles quantités de matière, et où les indications de température doivent être en quelque sorte instantanées.

Le thermomètre à tige se prête d'ailleurs, pour des objets spéciaux, à toutes sortes de modifications, sur lesquelles nous reviendrons dans un Chapitre relatif à la mesure des températures.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 261; 1816.

CHAPITRE II.

DILATATION DES LIQUIDES.

Dilatation absolue du mercure. — Expériences de Dulong et Petit. — Expériences de Regnault. — Dilatation des enveloppes de verre. — Dilatation des liquides. — Expériences de Is. Pierre. — Dilatation des liquides surchauffés.

Dilatation de l'eau. — Expériences de Hällström. — Expériences de Despretz. — Maximum de densité des dissolutions salines.

DILATATION ABSOLUE DU MERCURE. — Si l'on prend un poids P de mercure, il occupe à zéro et à t° des volumes V_0, V_t, il prend des densités différentes D_0, D_t, et l'on a

$$P = V_0 D_0 = V_t D_t$$

ou

$$\frac{D_0}{D_t} = \frac{V_t}{V_0} = 1 + \Delta_t.$$

Il suffirait donc de mesurer les densités du mercure à zéro et à t° pour en conclure sa dilatation absolue Δ_t entre ces deux températures.

Or on se rappelle que, si les deux branches d'un vase communiquant contiennent des liquides inégalement denses, les hauteurs des niveaux, au-dessus de la surface de séparation, sont en raison inverse des densités [1]. Par conséquent, si l'on verse du mercure dans les deux branches, que l'on refroidisse l'une jusqu'à zéro et que l'on échauffe l'autre jusqu'à t°, les

---

[1] Les anciens observateurs qui ont cherché à déterminer la dilatation absolue du mercure employaient une méthode analogue, consistant à mesurer les hauteurs du mercure dans des tubes barométriques portés à diverses températures. Cette méthode a fourni des résultats peu exacts, même aux physiciens qui, comme Militzer (*Ann. de Pogg.*, t. LXXX, avaient pu profiter des expériences de Dulong et Petit.

densités deviendront D_0 et D_t, les hauteurs des niveaux seront H_0 et H_t, et l'on aura la relation

$$\frac{H_t}{H_0} = \frac{D_0}{D_t} = 1 + \Delta_t,$$

d'où l'on tire

$$\frac{H_t - H_0}{H_0} = \Delta_t.$$

La détermination de Δ_t se trouve ainsi ramenée à la mesure des hauteurs H_0 et H_t, puisque ces hauteurs ne varient pas avec la forme du vase communiquant, elles ne dépendent pas de sa dilatation. Ce principe des expériences une fois accepté, il fallait construire un appareil pour les réaliser. Voici comment Dulong et Petit ont opéré.

Expériences de Dulong et Petit (1). — Sur une forte table de chêne est placée une barre de fer MN ayant la forme d'un T (*fig.* 12); elle est rendue horizontale par des vis calantes et au moyen de niveaux. C'est sur elle que l'on a fixé le tube communiquant ABC, en le soutenant par des tiges verticales implantées sur MN. La partie horizontale du tube est presque capillaire (2), ses branches verticales sont étroites dans le bas, mais elles sont larges à leur sommet, où elles atteignent un diamètre de $0^m,02$. Par cette disposition, on peut prendre, pour hauteur des deux colonnes de mercure qui se font équilibre dans les deux branches, la distance verticale de leurs sommets à l'axe du tube horizontal B: on évite, en outre, l'influence de la capillarité, qui eût été considérable en A et en C si les tubes avaient été étroits et inégaux aux deux sommets, puisqu'ils doivent être inégalement échauffés.

Pour faire varier la température des deux branches, on les

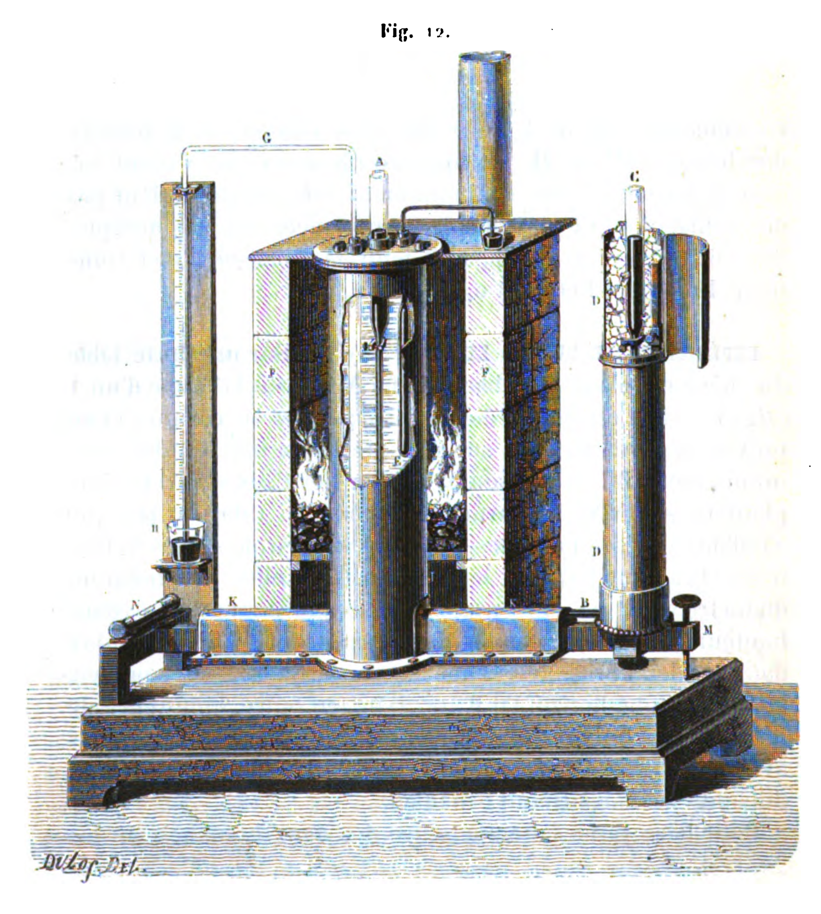
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 125; 1818.

(2) Entre deux colonnes d'un même liquide à température différente, l'équilibre ne peut avoir lieu que dans une seule tranche horizontale. Il y a donc, à la partie supérieure du tube de communication, mouvement du liquide chaud vers le tube froid, et à sa partie inférieure mouvement en sens contraire. L'incertitude qui règne sur la position exacte de la tranche en équilibre est réduite au minimum en rendant le tube capillaire.



avait entourées de manchons cylindriques. L'un DD, que l'on emplissait de glace fondante, était en laiton mince; on avait réservé à sa base une ouverture qui laissait écouler l'eau de fusion, et ménagé à son sommet une porte que l'on ouvrait à la

Fig. 12.



fin de l'expérience, afin de pouvoir enlever un peu de glace et découvrir le niveau du mercure. L'autre manchon JJ, qui devait être porté à une température élevée, était fabriqué en cuivre battu, épais et boulonné. Il y avait à la base deux prolongements K, K qui enveloppaient le tube T, et un fond en

cuivre fixé par des boulons à vis. Avant de placer ce fond, on remplissait avec du mastic de vitrier l'intervalle compris entre le T et les prolongements du manchon, puis on serrait les boulons, ce qui comprimait le mastic et rendait la fermeture hermétique. Le couvercle, également boulonné, était percé de trois trous, l'un central pour laisser passer le tube A, et les deux autres latéraux pour introduire des thermomètres à l'intérieur. Enfin ce manchon était rempli d'huile et, pour la chauffer, on avait maçonné tout autour un fourneau que la figure représente en coupe verticale.

Quand on voulait faire une observation, on emplissait de glace pilée le cylindre D, et l'on chauffait le manchon J. On avait soin, pendant tout le temps que la température montait, de maintenir le niveau du liquide au-dessous du couvercle dans la branche A. Quand on approchait du point où l'on voulait observer, on fermait les issues du fourneau et la température atteignait un maximum qui se maintenait pendant quelques instants. A ce moment, qu'il fallait savoir saisir, on ajoutait dans le tube C assez de mercure, préalablement refroidi à zéro, pour soulever le sommet de la colonne chaude A jusque au-dessus du couvercle; on ouvrait la porte du manchon D, on enlevait la glace qui cachait le mercure, et alors on observait, d'une part les hauteurs, et de l'autre la température.

Les hauteurs se mesuraient au moyen du cathétomètre qui avait été précisément inventé à cette occasion. On visait les sommets du mercure, d'abord dans le tube chaud, ensuite dans la branche refroidie, et la course de l'instrument donnait $H_t - H_0$. Ensuite on mesurait la distance de ce dernier sommet à l'axe du tube B, ce qui faisait connaître H_0, et l'on pouvait calculer le quotient $\frac{H_t - H_0}{H_0}$, qui est égal à la dilatation Δ_t.

La température était donnée par deux thermomètres, dont les réservoirs occupaient presque toute la hauteur du manchon, et qui indiquaient la température moyenne de l'huile. De ces deux appareils, l'un E était un thermomètre à poids, l'autre GH un thermomètre à air. Mais c'est des indications de ce dernier que Dulong et Petit se servirent exclusivement pour le calcul des expériences, après avoir remarqué qu'à de hautes tempé-

ratures les indications des deux instruments n'étaient pas concordantes. C'est la première fois que l'on a pris l'air comme substance thermométrique type à l'exclusion du mercure.

Telle fut, dans ses principaux détails, la méthode employée par Dulong et Petit. Ils ont d'abord fait plusieurs expériences dans le voisinage de 100°, et ils ont obtenu, en divisant la dilatation totale par le nombre de degrés du thermomètre à air, le coefficient moyen $\alpha = \frac{\Delta_t}{t}$ de la dilatation entre zéro et 100°. Ils ont opéré ensuite à des températures voisines de 200°, puis enfin de 300°, et ils ont calculé de même le coefficient moyen entre zéro et ces températures, données toujours par le thermomètre à air (¹). Voici les résultats qu'ils ont trouvés :

Thermomètre à air.	Thermomètre (²) à poids.	Coefficient moyen $\frac{\Delta_t}{t} = \alpha$. Max.	Min.	Moyenne.
0	0	»	»	»
100	100	$\frac{1}{5547}$	$\frac{1}{5552}$	$\frac{1}{5550}$
200	204,61	$\frac{1}{5419}$	$\frac{1}{5431}$	$\frac{1}{5425}$
300	314,15	$\frac{1}{5289}$	$\frac{1}{5309}$	$\frac{1}{5300}$

On peut remarquer que les coefficients moyens déduits d'expériences faites à des températures croissantes augmentent d'une manière sensible. Ce résultat est capital. Mais les expériences de Dulong et Petit ne sont ni assez nombreuses ni assez rapprochées pour nous faire découvrir la loi continue de ces variations. De plus, ces expériences sont sujettes à quelques critiques. On n'avait pas pris de précaution spéciale pour éta-

(¹) Il est bien évident que si Dulong et Petit avaient pris le thermomètre à mercure pour déterminer les températures, ils n'auraient fait que comparer la dilatation absolue du mercure, objet des expériences actuelles, à sa dilatation apparente qui sert à définir les températures, quand on prend le thermomètre à mercure comme thermomètre type. Ils auraient trouvé des valeurs de α sensiblement invariables.

(²) Températures calculées en supposant la dilatation du mercure régulière, conformément aux définitions.

blir l'égalité de température entre les diverses couches du bain d'huile, et l'on objecte qu'il peut y avoir une différence, bien petite il est vrai, entre la moyenne des températures autour du réservoir du thermomètre et autour du tube A. De plus, quand ces expériences ont été exécutées, on ne savait pas dessécher exactement l'air des thermomètres, et l'on employait pour valeur du coefficient de dilatation de l'air le nombre 0,00375, obtenu par Gay-Lussac dans des conditions analogues, mais mal déterminées, de dessiccation imparfaite. Enfin la manière dont on établissait l'invariabilité de la température du bain d'huile avait l'inconvénient grave d'exiger une assez grande rapidité dans les mesures.

Regnault a repris l'étude de la dilatation absolue du mercure : il a conservé la méthode employée par ses devanciers, mais il a modifié les appareils de manière à éviter à peu près complètement toutes les causes d'erreur. La concordance de ses résultats avec ceux de Dulong et Petit montre quel excellent parti ces habiles expérimentateurs avaient su tirer d'un appareil nécessairement imparfait, comme le sont ceux que l'on emploie quand on étudie pour la première fois une question difficile et qui n'a encore été résolue par personne.

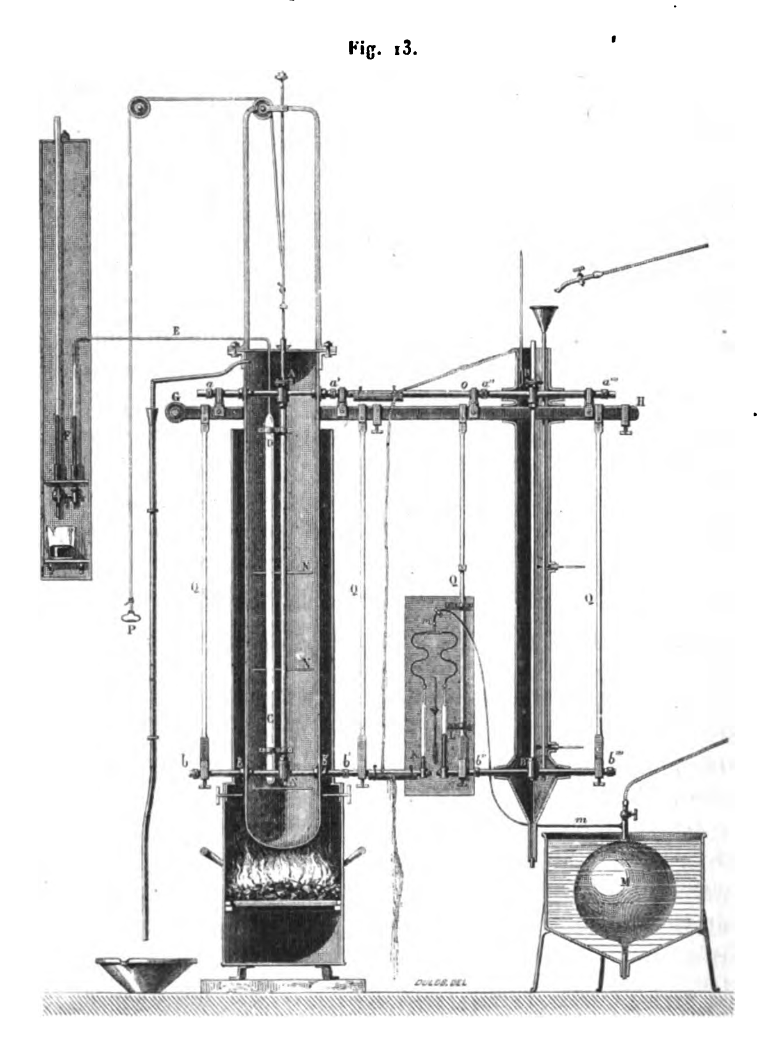
EXPÉRIENCES DE REGNAULT ([1]). — L'appareil de Regnault se compose de tubes en fer forés (*fig.* 13). Deux d'entre eux, AA', BB', sont verticaux; ils ont $1^{m},50$ de longueur et 10^{mm} de diamètre et sont terminés par des godets de même métal, qui sont eux-mêmes forés et se vissent sur les extrémités A, A', B, B'. Deux autres tubes horizontaux AB, A'B', réunissant les godets supérieurs et inférieurs, complètent un cadre rectangulaire de canaux en communication. Les deux tubes verticaux sont continués par deux autres qui s'élèvent un peu au-dessus des godets supérieurs, restent toujours ouverts et servent à introduire le mercure. Les deux conduits horizontaux sont prolongés eux-mêmes, à l'extérieur du cadre, par des tiges de fer pleines Aa, Ba''', $A'b$, $B'b'''$.

([1]) REGNAULT, *Relation des expériences entreprises pour déterminer les principales lois et données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur*, t. I, p. 271, Paris, 1847, ou *Mémoires de l'Académie*, t. XXI.



Un manchon de tôle galvanisée enveloppait BB' et servait à le maintenir à une température basse et constante; il recevait

Fig. 13.



à cet effet un filet d'eau qui descendait jusqu'à son extrémité inférieure et s'écoulait, en débordant par le haut, après avoir remonté dans l'intérieur; une portion de cette eau coulant sur

des cordes venait refroidir également les deux tubes horizontaux supérieur et inférieur, et des thermomètres accusaient la température du manchon. L'autre tube AA' était entouré lui-même d'une longue chaudière percée de trous, qui laissaient passer les branches horizontales à travers des écrous lutés au minium. Cette chaudière était tout entière contenue dans la cheminée du fourneau qui servait à l'échauffer; elle était pleine d'huile, dont on rendait la température uniforme par des agitateurs N, N, et cette température se mesurait par un thermomètre à air CDE, dont le long réservoir prenait exactement la température moyenne de l'huile.

Il fallait soutenir cet appareil et faire en sorte que les tubes AB, A'B' fussent toujours horizontaux, et, pour y parvenir, Regnault fit supporter le tout, manchons et tubes, par une barre de fer horizontale GH, mobile autour d'une charnière G et appuyée sur des vis qui étaient placées l'une en son milieu, l'autre à son extrémité L. Le tube AB reposait sur elle par quatre étriers; il portait quatre repères a, a', a'', a''', constitués par des lignes croisées tracées sur l'axe même du tube; on les observait au cathétomètre et on les plaçait horizontalement en réglant convenablement la grosse barre. En outre, quatre tirants de fer Q, Q, Q, Q, descendant verticalement de la barre GH, venaient embrasser dans des étriers inférieurs le tube $b b' b'' b'''$, et des vis d'appui, qu'on pouvait soulever ou abaisser, permettaient de placer horizontalement deux repères b, b' d'une part, et deux autres b'', b''' de l'autre. Ces repères indiquaient l'axe des tubes inférieurs, comme les précédents marquaient celui du tube supérieur.

Il nous reste à dire comment on peut mesurer les hauteurs des deux colonnes de mercure dont les pressions se font équilibre, et ici Regnault emploie deux méthodes différentes, destinées à se contrôler mutuellement. Dans la première, le tube inférieur A'B' est interrompu vers son milieu et les deux parties séparées par cette interruption se raccordent avec deux tubes de verre K et L, ouverts à leur sommet, réunis dans un conduit unique *mm* et mis en communication avec un ballon M rempli d'air que l'on comprime, et enveloppé d'eau afin de conserver la même température et la même pression. Il y a de

plus, au milieu du tube supérieur AB, un petit trou *o* par lequel la pression atmosphérique s'exerce dans l'appareil. Alors, en comprimant peu à peu l'air dans le ballon M, le mercure s'abaisse dans les tubes K et L, il monte dans les colonnes verticales AA′, BB′ et vient affleurer à l'ouverture *o*. Aussitôt qu'il est arrivé à ce point, on cesse d'augmenter la pression, qui alors fait équilibre à l'atmosphère et aux deux colonnes de mercure soulevées au-dessus des niveaux K et L.

Supposons maintenant que l'on ait atteint la température à laquelle on veut faire une observation; on la maintient constante en fermant les issues du fourneau. Alors un aide agite l'huile, un second vise les repères au cathétomètre et un troisième les règle horizontalement. Puis, ces opérations préliminaires terminées, chaque observateur enregistre, le premier l'état du thermomètre à air, le deuxième la température du manchon froid, le troisième les hauteurs h' et h des sommets K et L au-dessus des repères bb' et $b''b'''$, le quatrième les hauteurs totales H′ et H des colonnes de mercure chaudes et froides depuis les repères b, b' et b'', b''' jusqu'aux repères a, a'''. On peut ensuite calculer la dilatation de la manière suivante.

La pression exercée par le mercure en K est égale à la différence des pressions transmises par les colonnes H′ et h' qui sont à T et à t°. En réduisant à zéro les longueurs des deux colonnes, cette pression s'exprime par

$$\frac{H'}{1+\Delta_T} - \frac{h'}{1+\Delta_t}.$$

La pression exercée en L se représente de même par

$$\frac{H}{1+\Delta_t} - \frac{h}{1+\Delta_t};$$

et comme ces deux pressions sont égales entre elles, puisqu'elles font équilibre à l'élasticité de l'air du vase M, on écrit

$$\frac{H'}{1+\Delta_T} - \frac{h'}{1+\Delta_t} = \frac{H}{1+\Delta_t} - \frac{h}{1+\Delta_t},$$

d'où

$$1+\Delta_T = (1+\Delta_t)\frac{H'}{H+h'-h}.$$

On ne connaît pas Δ_t; mais, comme t est une température peu élevée et que le terme $1 + \Delta_t$ est très voisin de l'unité, on peut calculer Δ_T par la méthode des approximations successives, en négligeant d'abord Δ_t, ou prendre pour Δ_t la valeur déjà trouvée par les expériences de Dulong et Petit.

Après ces premières expériences, Regnault modifia son appareil pour le transformer en un vase communiquant, analogue à celui qu'avaient adopté Dulong et Petit. Il réunit par un tube de fer flexible les deux parties du canal A' B'; il coupa le conduit supérieur AB en deux; il adapta aux deux tronçons deux tubes de verre verticaux semblables à ceux qui étaient précédemment en K et E au bas de l'appareil, et il les laissa ouverts dans l'atmosphère. Alors le mercure montait dans ces tubes jusqu'à des hauteurs h' et h au-dessus de la ligne aa''' des repères, et les deux colonnes qui se faisaient équilibre se composaient : 1° dans le tube AA', de H' à T° et de h' à $t°$; 2° dans le tube BB', de H et de h à la température de $t°$. En réduisant ces longueurs à zéro et faisant la somme, on a :

1° Dans le tube AA',

$$\frac{H'}{1+\Delta} + \frac{h'}{1+\Delta_t};$$

2° Dans le tube BB',

$$\frac{H}{1+\Delta_t} + \frac{h}{1+\Delta_t}.$$

On écrit que ces pressions sont égales, et l'on obtient

$$1 + \Delta_T = (1 + \Delta_t)\frac{H'}{H + h - h'}.$$

Quatre séries d'expériences, comprenant environ cent trente observations, furent exécutées à des températures comprises entre 25° et 350°, par l'une ou l'autre des méthodes que nous venons d'exposer. Comme il fallait ensuite grouper tous ces résultats et chercher la loi de progression continue que suivent les valeurs de la dilatation, on les a figurées par les ordonnées d'une courbe en prenant pour abscisses les températures correspondantes; et, pour donner à cette image graphique autant

de précision qu'en avaient les mesures expérimentales, Regnault l'a gravée sur une planche de cuivre avec les minutieuses précautions que nous allons décrire.

La planche, préparée comme pour les gravures en taille-douce, était carrée et avait $0^m,85$ de côté. On traça d'abord sur les deux bords contigus deux des côtés d'un cadre rigoureusement perpendiculaires entre eux; ensuite, au moyen d'une machine à diviser, on marqua cent divisions équidistantes sur chaque côté. A partir des deux points 100, on exécuta une division semblable sur les deux autres bords de la planche, et les centièmes divisions se sont rencontrées en un point qu'il a suffi de joindre aux deux extrémités des lignes déjà tracées pour avoir un carré exact. On joignit ensuite les divisions homologues opposées par des droites, ce qui décomposa le carré total en 10000 petits carrés égaux entre eux. Cette espèce de canevas fut vérifiée après coup et trouvée très régulière.

On construisit ensuite la courbe des dilatations. Chaque unité de température fut représentée par une division de l'abscisse; et, comme les dilatations sont des fractions décimales toujours très petites, les millièmes furent figurés par une division des ordonnées.

Supposons, par exemple, qu'une observation ait été faite à 60°,53 et que l'on ait trouvé la dilatation 0,01091; le point que l'on veut construire sera compris entre la 60ᵉ et la 61ᵉ ligne verticale, et entre la 10ᵉ et la 11ᵉ ligne horizontale. Il tombera dans l'un des carrés de la planche que nous figurons en *mnpq* (*fig.* 14); il sera en S à $\frac{53}{100}pq$ de distance au delà de *mp*, et à $\frac{91}{100}mp$ au-dessus de *pq*. Pour tracer ce point, on emploie une petite machine à diviser qui repose sur une base en plomb et que l'on peut placer sur la planche. On met la vis parallèle à *pq* et le burin en coïncidence avec *mp*; puis, en tournant la vis micrométrique, on fait marcher ce burin de $\frac{53}{100}pq$ et l'on trace une ligne verticale sur laquelle sera le point S. Ensuite

Fig. 14.

on place la petite machine parallèlement à *mp* et le burin en contact avec la ligne *pq*; on le fait avancer de $\frac{91}{100}pm$, et l'on trace une ligne horizontale qui doit aussi contenir S. L'intersection des deux traits détermine le point que l'on voulait construire.

On marque d'abord tous les points correspondant à des températures comprises entre zéro et 100, ce qui occupe toute l'étendue des abscisses. Pour construire la courbe entre 100 et 200, on revient à l'origine des abscisses que l'on suppose égale à 100; alors les divisions marquées 20, 30, ... représentent les températures 120, 130, ..., et l'on obtient une seconde courbe qui continuerait la première si le canevas était prolongé. On fait de même entre 200 et 300, entre 300 et 350, et l'on construit séparément ainsi chacune des parties de la courbe.

En examinant ensuite la série des points tracés avec tous ces soins, on reconnaît, comme on devait aisément s'y attendre, qu'ils ne forment pas une ligne absolument continue. Ils sont disposés en une espèce de constellation dessinant la forme générale d'une ligne dont ils s'écartent très peu, et dont on peut dessiner la trace moyenne en se laissant guider par le sentiment de la continuité. Regnault marqua lui-même cette courbe et fit ensuite achever la gravure par un artiste qui donna au trait l'épaisseur et la profondeur convenables pour le tirage des épreuves. On a pu remarquer que les points contruits graphiquement d'après les données des expériences sont toujours peu éloignés du trait définitif, qu'ils sont placés les uns au-dessus, les autres au-dessous, et qu'en donnant à la ligne une position moyenne et une courbure parfaitement régulière, on a dû vraisemblablement corriger en partie les erreurs individuelles des observations.

Cette courbe remplace maintenant les expériences et résume toutes les observations; elle fait plus encore, car les mesures avaient été faites à des températures discontinues t, t', t'', et le tracé graphique, en les liant l'une à l'autre, représente la loi de leur continuité. Il suffit donc maintenant de mesurer une ordonnée quelconque pour avoir la valeur de la dilatation à la température correspondante. Ce n'est point encore là cepen-

dant que nous allons nous arrêter; après avoir tracé cette courbe, nous devons en chercher l'équation empirique, afin de n'avoir plus qu'une formule numérique pour exprimer la loi que nous cherchons.

Si le coefficient de dilatation était une quantité constante α, la dilatation s'exprimerait par αt, et l'équation de la courbe serait $\Delta_t = \alpha t$; elle représenterait une ligne droite. Mais les expériences montrent que cela n'a pas lieu, que la ligne qui vient d'être construite est courbe et qu'elle tourne sa convexité vers l'axe horizontal. Il faut alors essayer une formule à deux termes,

$$\Delta_t = at + bt^2. \tag{1}$$

C'est ce que fit Regnault. Il détermina a et b au moyen de deux points particuliers, puis calcula les valeurs de Δ_t relatives à d'autres températures, enfin il compara les résultats de ce calcul aux ordonnées mesurées sur la courbe. Les logarithmes des constantes a et b sont, d'après Regnault,

$$\log a = \bar{4},2528690,$$
$$\log b = \bar{8},4019441.$$

Le résultat de la comparaison de la formule (1) avec l'expérience avait paru assez satisfaisant pour que Regnault l'ait définitivement adoptée; mais les progrès des méthodes employées pour la discussion des expériences de mesure, ne permettent plus aujourd'hui de se contenter d'un procédé de calcul aussi élémentaire; c'est pourquoi divers savants [1] ont repris les

---

[1] M. Bosscha (*Ann. de Poggendorff*, Ergängsungsband V), avait admis que le mercure se dilate de la même fraction de son volume actuel pour une élévation de température de t^o, quelle que soit cette température. On aurait donc

$$V_t = V_0 e^{\mu t},$$

μ étant une constante à laquelle M. Bosscha attribue la valeur 0,00018077.

Sans insister sur ce que l'hypothèse de M. Bosscha a d'improbable, il est à remarquer qu'avec la valeur de μ qu'il propose sa formule revient à un développement en série, dans lequel les coefficients des puissances supérieures de t sont sans influence sur le calcul, dans les limites des observations.

C'est M. Recknagel (*Ann. de Poggendorff*, t. CXXIII, 1864) qui a proposé

nombres bruts des expériences de Regnault et employé le Calcul des probabilités, pour faire concourir toutes les expériences à la détermination des valeurs définitives des constantes d'une formule à trois termes

$$\Delta_t = at + bt^2 + ct^3. \tag{2}$$

Le travail le plus récent et le plus complet à cet égard est celui du Dr Broch [1]. Voici les valeurs de a, b, c :

$$a = 0,00018179 2,$$
$$b = 0,0000000001 75,$$
$$c = 0,000000000035116.$$

Les températures t qu'il faut employer pour appliquer la formule (2) doivent être évaluées en degrés normaux, c'est-à-dire que le point 100 correspond à la vapeur d'eau bouillant sous la pression de 760mm de mercure, à la latitude de 45° et au niveau de la mer [2].

Si l'on veut maintenant avoir les coefficients moyens de la dilatation entre zéro et une température t quelconque, il faudra diviser Δ_t par t, et l'on aura

$$\frac{\Delta_t}{t} = \alpha = a + bt + ct^2.$$

---

l'emploi d'une formule à trois termes. M. Wüllner (*Lehrbuch der experimental Physik*, t. III, p. 66) donne pour valeurs des coefficients

$$\log a = \bar{4},2580814,$$
$$\log b = \bar{8},0627391,$$
$$\log c = \overline{11},3260852.$$

M. Mendeleeff (*Journal de la Société de Physique de Saint-Pétersbourg*, t. VII, et *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 259; 1876) est revenu à la formule à deux termes, et donne aux coefficients les valeurs

$$a = 0,0001801,$$
$$b = 0,00000002,$$

extrêmement voisines de celles de Regnault; les résultats du calcul de M. Mendeleeff ne diffèrent pas des nombres fournis par l'expérience de plus de 0,00003 de leurs valeurs.

(1) *Travaux du Bureau international des Poids et Mesures*, t. II, B, 1883.

(2) Le point 100 des thermomètres de Regnault correspondait à l'ébullition de l'eau à la latitude de 48° 50′ 14″ et à 60m d'altitude (Collège de France)

On voit que le coefficient moyen augmente avec la température. A 100°, 200° et 300°, les valeurs fournies par les formules de Regnault ou de M. Broch ne s'écartent pas beaucoup de celles que Dulong et Petit avaient précédemment trouvées.

Le coefficient vrai α' (1) aura pour expression

$$\alpha' = a + 2bt + 3ct^2$$

Ce coefficient représente la tangente de l'angle que la courbe fait en chaque point avec l'axe horizontal.

Tableau des dilatations du mercure de 0° à 100°, d'après les expériences de Regnault et les calculs de M. Broch (1).

t.	D'APRÈS LA FORMULE de Regnault.	D'APRÈS LA FORMULE de Wüllner.	D'APRÈS M. BROCH. Les températures sont exprimées en degrés de Regnault.	D'APRÈS M. BROCH. Les températures sont exprimées en degrés normaux.
0°	1,0000000	1,0000000	1,0000000	1,0000000
10	1,0017926	1,0018129	1,0018181	1,0018180
20	1,0035902	1,0036282	1,0036365	1,0036362
30	1,0053929	1,0054460	1,0054554	1,0054549
40	1,0072006	1,0072666	1,0072749	1,0072742
50	1,0090134	1,0090899	1,0090953	1,0090944
60	1,0108312	1,0109158	1,0109167	1,0109157
70	1,0126541	1,0127456	1,0127395	1,0127383
80	1,0144820	1,0145782	1,0145638	1,0145625
90	1,0163150	1,0164142	1,0163898	1,0163883
100	1,0181530	1,0182535	1,0182177	1,0182161

Nous conserverons encore, à titre de renseignement, le Tableau suivant, extrait du Mémoire de Regnault.

(1) *Voir* Chapitre Ier, p. 13.

(2) On trouvera dans le Mémoire de M. Broch des Tables donnant la dilatation du mercure rapportée aux degrés normaux, et les logarithmes de cette dilatation de $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{10}$ de degré, de 0° à 100° (*Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. II, B, 1883).



Tableau des dilatations du mercure, d'après Regnault.

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	DILATATION de 0 à $t°$. Δ_t	COEFFICIENT moyen de 0 à t. α	COEFFICIENT vrai à $t°$. α'_t	TEMPÉRATURE déduite de la dilatation du mercure. θ
0°	0,000000	0,00000000	0,00017905	0°,000
20	0,003590	0,00017951	0,00018001	19,976
40	0,007201	0,00018002	0,00018102	39,668
60	0,010831	0,00018052	0,00018203	59,615
80	0,014482	0,00018102	0,00018304	79,777
100	0,018153	0,00018153	0,00018405	100,000
120	0,021844	0,00018203	0,00018505	120,333
140	0,025555	0,00018254	0,00018606	140,776
160	0,029287	0,00018304	0,00018707	161,334
180	0,033039	0,00018355	0,00018808	182,003
200	0,086311	0,00018405	0,00018909	202,782
220	0,040603	0,00018456	0,00019010	223,671
240	0,044415	0,00018506	0,00019111	244,670
260	0,048347	0,00018557	0,00019212	265,780
280	0,052100	0,00018607	0,00019313	287,005
300	0,055973	0,00018658	0,00019414	308,340
320	0,059866	0,00018708	0,00019515	329,786
340	0,063778	0,00018758	0,00019616	351,336
360	0,065743	0,00018784	0.00019666	362,160

Dans ce dernier Tableau, outre les valeurs de Δ_t, de α et de α'_t, on a inscrit dans une dernière colonne les températures que l'on obtiendrait avec un thermomètre fondé sur la dilatation absolue du mercure. Ce thermomètre devrait marquer zéro et 100 aux températures de la fusion de la glace et de l'ébullition de l'eau; on diviserait en 100 parties égales la dilatation totale Δ_{100}, et l'on conviendrait de définir *degré* tout accroissement de température produisant une augmentation de volume égale à $\frac{\Delta_{100}}{100}$. Si, à une température t, indiquée par le thermomètre à air, la dilatation du mercure est Δ_t, le nombre de degrés indiqués par le thermomètre fondé sur la dilatation absolue

du mercure sera le quotient de Δ_t par $\frac{\Delta_{100}}{100}$, et l'on aura

$$\theta = 100 \frac{\Delta_t}{\Delta_{100}}.$$

Ce sont ces températures θ que l'on a écrites dans la dernière colonne.

DILATATION DES ENVELOPPES DE VERRE. — Pour étudier la dilatation d'une enveloppe de verre, on peut lui donner la forme d'un thermomètre à tige ou d'un thermomètre à poids. Supposons que l'on ait adopté cette dernière : on introduit du mercure dans l'appareil, et l'on opère comme si l'on voulait déterminer le coefficient thermométrique, ainsi qu'il a été expliqué plus haut ([1]), en portant successivement l'appareil à diverses températures, qu'on mesure à l'aide du thermomètre à air. On trouve autant de valeurs de la dilatation apparente D_t du mercure dans le verre de 0° à t°. On pourra, si l'on veut, exprimer D_t par des formules empiriques à deux ou trois termes, analogues à celles qui nous ont servi pour la dilatation absolue Δ_t.

Si l'on emploie le thermomètre à tige, on déterminera d'abord par des pesées le volume du réservoir et celui des divisions de la tige à la température de 0°; on observera ensuite la dilatation apparente du mercure qui sera donnée par la formule

$$D_t = \frac{V_t - V_0}{V_0}.$$

Connaissant D_t par ces expériences et Δ_t par celles de Regnault, on calcule C_t par la formule

$$C_t = \Delta_t - D_t.$$

DILATATION ABSOLUE DES LIQUIDES. — EXPÉRIENCES DE M. PIERRE. — On peut employer pour cette étude deux procédés qui sont généraux et précis.

I. On construit un thermomètre à poids que l'on remplit d'abord de mercure et que l'on porte de zéro à t°, afin de déterminer par la méthode précédente la dilatation C_t du verre

---

([1]) *Voir* p. 15.

spécial dont il est formé. Puis, une fois cette donnée acquise, on le vide et on le remplit avec le liquide dont on veut trouver la dilatation absolue. On opère exactement comme on l'a fait pour le mercure, c'est-à-dire que l'on pèse la quantité P de liquide contenu à zéro dans le tube, qu'on le chauffe ensuite jusqu'à t^o dans une enceinte convenablement disposée, auprès d'un thermomètre étalon mesurant la température t; que l'on recueille et qu'on pèse enfin le liquide expulsé dont le poids est p. On calcule ensuite la dilatation Δ_t par la formule connue

$$\frac{P}{P-p} = \frac{1+\Delta_t}{1+C_t}.$$

On répète l'opération à diverses températures $t, t', t'', \ldots$, ce qui donne diverses valeurs de Δ_t que l'on cherche à lier ensuite par la formule à trois termes

$$\Delta_t = at + bt^2 + ct^3.$$

Toutefois, si le thermomètre à poids est d'un emploi facile et sûr quand on opère sur le mercure, il est loin d'offrir les mêmes garanties quand on étudie d'autres liquides. Comme leur densité est beaucoup plus faible, les poids P et p sont beaucoup plus petits; et, comme ils sont en général beaucoup plus volatils, la portion expulsée par la dilatation s'évapore en partie pendant l'opération et ne se retrouve pas en totalité dans le vase à déversement. Pour ces diverses raisons, il vaut mieux se servir du thermomètre à tige.

II. On prépare un gros thermomètre et l'on détermine à la manière ordinaire le volume du réservoir et d'une division de la tige. On étudie la dilatation du verre dont l'appareil est formé en y introduisant du mercure que l'on élève à diverses températures; enfin on remplace le mercure par le liquide dont on veut connaître la dilatation. Celui-ci, bien purgé d'air, occupe à zéro un volume connu; on porte le thermomètre à diverses températures que l'on mesure, soit à l'aide d'un thermomètre à air, ou d'un thermomètre étalon comparé au thermomètre à air, et on lit les volumes apparents occupés par le liquide. Il ne reste qu'à ajouter à la dilatation apparente observée la dila-

tation de l'enveloppe, et l'on connaîtra les volumes réels occupés par le liquide aux diverses températures.

Telle est, en principe, la méthode la plus simple et la plus précise que l'on puisse employer. Indiquée d'abord par de Luc [1], elle a été commentée et perfectionnée par Biot [2] et surtout par Is. Pierre [3]. Voici comment opérait ce dernier savant.

Le thermomètre à liquide L (*fig.* 15) est placé auprès d'un thermomètre à mercure M, de mêmes dimensions, dans un vase cylindrique, échauffé directement sur un fourneau, et dans lequel se meut un agitateur. Comme il serait difficile, quand on opère à une température élevée, de maintenir constante la température d'une masse de liquide, baignant à la fois les réservoirs et les tiges des thermomètres, Is. Pierre fait plonger les réservoirs seuls dans le bain; les tiges sont entourées d'un manchon dans lequel circule un courant d'eau froide et où l'on a placé deux petits thermomètres, l'un m à mercure, l'autre l à liquide, qui permettront, ainsi qu'on va le voir, d'opérer les corrections exigées par ce nouveau mode d'observation.

Correction de la température T *du bain.* — Soit T' le nombre de degrés lu sur le thermomètre M. Pour avoir la vraie température du bain, on remarquera que n divisions de la tige plongent dans l'eau à la température t indiquée par le thermomètre m, et que l'instrument marquerait T si ces n divisions étaient échauffées de t à T. Or la dilatation apparente du mercure qu'elles contiennent est, en désignant par d le coefficient de dilatation apparente qui est connu, et aux quantités près du second ordre de grandeur, $n(T-t)d$; on a donc

$$T = T' + n(T-t)d. \quad (1)$$

La correction que nous effectuons ici devra être employée dans toutes les expériences de précision, quand la tige du ther-

---

(1) De Luc, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, t. II, p. 124 et suiv.

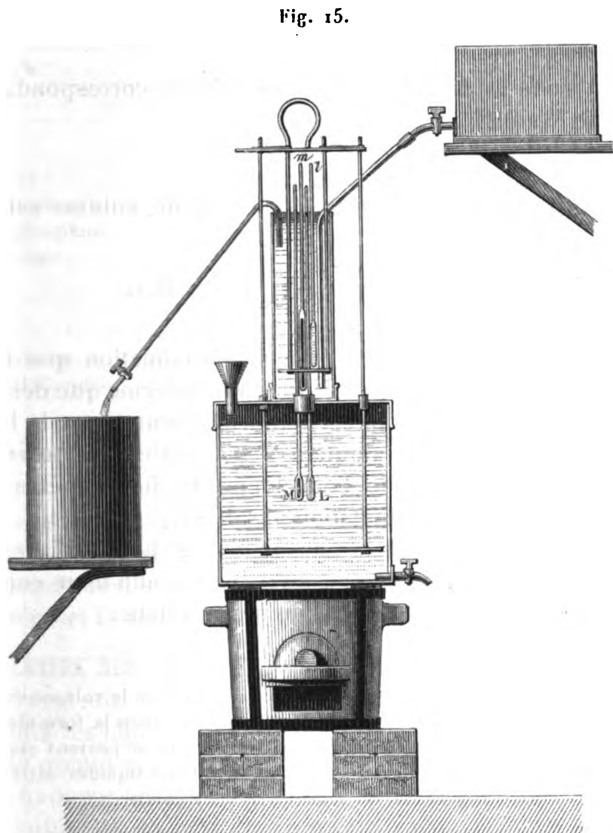
(2) Biot, *Traité de Physique*, t. I.

(3) I. Pierre, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 325; XIX, 193; XX, 5; XXI, 336; XXXI, 118; XXXIII, 199; 1844 à 1851.



momètre ne plongera pas dans le bain dont on veut déterminer la température.

Fig. 15.



Correction de l'indication du thermomètre à liquide. — Soient V_0 le volume du réservoir, v le volume d'une division de la tige, D_T la dilatation apparente de l'unité de volume du liquide de zéro à T; si le thermomètre L était tout entier plongé dans le bain, on aurait, en appelant n' le nombre de divisions occupées par le liquide dans la tige,

$$D = n' \frac{v}{V}.$$

Mais n'' divisions se trouvent à la température t, et subiraient en passant de t à T une dilatation apparente

$$n''v\,(D_T - D_t);$$

et par suite la dilatation apparente totale correspondant au volume V serait

$$n'v + n''V(D_T - D_t).$$

La dilatation apparente D_T de l'unité de volume est donc enfin

$$(2) \qquad D_T = n'\frac{v}{V} + n''\frac{v}{V}(D_T - D_t),$$

formule exacte au même degré d'approximation que la formule (1) et dont le second membre ne renferme que des quantités connues, puisque D_t est donné directement par la lecture du thermomètre l. En ajoutant à D_T la valeur C_T correspondante de la dilatation de l'enveloppe du thermomètre L, on aura les valeurs de la dilatation absolue Δ_T [1].

Is. Pierre a étudié diverses substances bien définies qu'il avait préparées lui-même, et qu'il analysa afin d'en constater la pureté. Voici quelques-uns de ses résultats :

---

[1] Is. Pierre exprime directement Δ_T en écrivant que le volume du contenant est égal au volume du contenu. Mais il conserve dans la formule définitive des quantités du deuxième ordre de grandeur qui ne peuvent exercer sur les résultats d'influence sensible que dans le cas des liquides extrêmement dilatables; en les négligeant, on retombe sur la formule (2).



Dilatation de quelques liquides (¹)

$$\Delta_t = at + bt^2 + ct^3.$$

	a.	b.	c.
Brome	0,001 038 186 255	0,000 001 711 380 853	0,000 000 005 447 118
Acide sulfureux	0,001 496 377 527	0,000 022 337 479 463	0,000 000 495 759 153
Protochlor. de phosph. (²)	0,001 128 618 932	0,000 000 872 880 045	0,000 000 017 923 565
Bromure de phosphore	0,000 847 204 934	0,000 000 436 718 628	0,000 000 002 527 555
Bichlorure d'étain	0,001 130 800 769	0,000 000 911 710 706	0,000 000 007 579 789
Alcool	0,001 048 630 106	0,000 001 750 960 620	0,000 000 001 345 183
Éther	0,001 513 244 795	0,000 002 359 182 881	0,000 000 040 051 240
Esprit-de-bois	0,001 185 519 707	0,000 001 564 932 615	0,000 000 009 111 344
Sulfure de carbone	0,001 139 803 833	0,000 001 370 651 328	0,000 000 019 122 546
Liqueur des Hollandais	0,001 118 932 379	0,000 001 046 861 382	0,000 000 010 341 738
Aldéhyde	0,001 513 244 795	0,000 002 359 182 881	0,000 000 040 051 240
Chloroforme	0,001 107 145 896	0,000 004 664 734 417	0,000 000 017 432 753

Des recherches analogues ont été exécutées par Kopp (³) et sont demeurées classiques, comme celles de Is. Pierre. Les formules de dilatation données par ces savants sont applicables entre zéro et le point d'ébullition des liquides étudiés.

DILATATION DES LIQUIDES SURCHAUFFÉS. — Puisque le coefficient vrai de dilatation augmente avec la température pour tous les liquides connus, il prend sa plus grande valeur possible quand on atteint l'ébullition ; si on la dépasse, les corps changent brusquement d'état, et ils éprouvent une dilatation subite et énorme en se transformant en vapeur. Mais

(¹) On peut reprocher à Is. Pierre d'avoir conservé dans ses formules au moins trois décimales de trop.

(²) Par suite d'une faute d'impression, la valeur de *c*, pour cette substance, est donnée dans le Mémoire original d'une manièae incorrecte.

(³) KOPP, *Ann. de Pogg.*, t. LXXII, p. 1, et LXXXVI, p. 156 ; 1847-1852. *Ann. de Liebig*, t. LXXXI, p. 1 ; XCIII, p. 129 ; XCIV, p. 257 ; XCV, p. 307, et XCVIII, p. 367 ; 1852-1856. On peut encore signaler les recherches de Thorpe (*Proceed. of the Royal Society*), t. XXIV, p. 283 ; 1876, et celles de Marignac, sur diverses dissolutions (*Archives des Sciences physiques*, nouvelle période, t. XXXIX, p. 217 ; 1870).

on sait qu'en augmentant la pression on empêche les corps de bouillir, et il était intéressant de chercher ce que devient la dilatation pour ces liquides forcés. Or Thilorier ([1]) avait annoncé que l'acide carbonique maintenu liquide se dilate entre zéro et + 30°, de la moitié de son volume à zéro, ce qui indiquerait une dilatation quatre fois plus grande que celle de l'air. En 1859, Drion ([2]) a confirmé et étendu cette observation en étudiant l'éther chlorhydrique, l'acide sulfureux et l'acide hypoazotique comprimés. Ces corps se comportent comme tous les liquides au-dessous de leur point ordinaire d'ébullition; mais, au delà de ce terme, leur dilatation de degré en degré augmente très rapidement, égalant d'abord et dépassant ensuite de beaucoup celle des gaz. Voici les résultats de Drion :

Coefficients réels de dilatation.

TEMPÉRATURES.	ÉTHER CHLORHYDRIQUE.	ACIDE SULFUREUX.	ACIDE HYPOAZOTIQUE.
0°	0,00148	0,00173	0,00145
10	0,00159	0,00188	0,00152
30	0,00181	0,00219	0,00171
50	0,00205	0,00259	0,00202
70	0,00239	0,00318	0,00248
90	0,00291	0,00415	0,00308
110	0,00369	0,00592	
130	0,00503	0,00957	

Le coefficient de dilatation de l'air est 0,00366; l'éther chlorhydrique liquide l'atteint vers 110°, l'acide sulfureux vers 80°, l'acide hypoazotique au delà de 90°, peut-être vers 105°.

M. Hirn ([3]) a obtenu des résultats analogues en étudiant, à

([1]) Thilorier, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LX, p. 427; 1835.

([2]) Drion, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 5; 1859.

([3]) Hirn, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. X, p. 32; 1867. — M. Hirn a toujours opéré sur des quantités de matière très considérables et sa méthode diffère entièrement de celle de Pierre et de Kopp; c'est une modi-

des températures très élevées et sous une pression constante équivalente à $11^m,25$ de mercure, la dilatation de quelques liquides très volatils. Il a exprimé les résultats de ses expériences à l'aide de formules à quatre termes

$$\Delta_t = at + bt^2 + ct^3 + dt^4.$$

L'influence du quatrième terme ne se fait d'ailleurs sentir qu'au-dessus du point d'ébullition normal.

Volume des liquides surchauffés, d'après M. Hirn.

EAU.		ALCOOL.		ESSENCE de térébenthine.		SULFURE de carbone.		CHLORURE de carbone.	
Température.	Volume.	Température.	Volume.	Température.	Volume.	Température.	Volume.	Température.	Volume.
4°	1,00000	0°	1,000000	0°	1,000000	0°	1,000000	0°	1,000000
100	1,04315	50	1,054292	40	1,034008	40	1,049464	30	1,034889
120	1,05992	100	1,127348	80	1,076670	80	1,106078	70	1,089089
140	1,07949	150	1,240737	120	1,124528	120	1,175147	110	1,153103
160	1,10149			160	1,178364	160	1,265721	150	1,232963
180	1,12678								

D'après ces expériences, le coefficient vrai de dilatation de l'eau à 180° serait de 0,0016223, c'est-à-dire près de la moitié de celui de l'air; celui de l'alcool à 160°, 0,017843, est environ cinq fois plus grand que celui de l'air.

DILATATION DE L'EAU.

Après cette étude générale, il est un liquide que nous devons examiner en particulier : c'est l'eau; non seulement à cause de l'usage que nous en ferons dans la suite et du besoin constant que nous aurons de corriger les effets de sa dilatation, mais encore parce que l'eau possède des propriétés toutes spéciales.

---

fication de la méthode du thermomètre à poids, dont la description détaillée nous entraînerait trop loin.

Les premières expériences précises à cet égard sont celles de Lefèvre-Gineau ([1]), entreprises pour fixer la valeur du gramme. La méthode qu'employait ce physicien consistait à peser dans l'eau un cylindre métallique et à déduire la densité de l'eau de la perte de poids observée aux diverses températures. La méthode de Lefèvre-Gineau a été reprise et perfectionnée par Hällström. Enfin Despretz a employé, en la développant pour cet objet, la méthode générale du thermomètre à tige. Presque tous les observateurs qui se sont depuis occupés de cette question ont employé la méthode de Despretz à peine modifiée.

EXPÉRIENCES DE HÄLLSTRÖM ([2]). — Le travail que nous allons résumer offre surtout un intérêt historique. Il peut se diviser en trois parties : dans la première, on cherche la dilatation linéaire d'un tube de verre; dans la seconde, on observe les pertes de poids d'une sphère du même verre plongée dans l'eau; la troisième discute et coordonne les résultats des expériences.

La dilatation linéaire du tube sert à calculer la dilatation cubique du verre, laquelle permet de réduire à zéro le volume de la sphère et, par suite, de trouver le poids de l'eau qu'elle déplacerait si son volume ne changeait pas; enfin le poids de l'eau déplacée à différentes températures par un même volume de verre fait connaître la variation de la densité de cette eau avec la température.

I. Hällström mesure, au moyen d'un appareil analogue à celui de Ramsden ([3]), la longueur d'un tube en verre mince qu'il porte successivement à des températures croissantes depuis zéro jusqu'à 30°. Il cherche ensuite à lier par une formule les résultats qu'il a trouvés et, comme il reconnaît que la re-

---

([1]) LEFÈVRE-GINEAU, *Expériences faites pour déterminer la valeur du gramme.* Voir dans le *Journal de Physique de Delamétherie*, t. XLIX, p. 161, le Rapport de la classe des Sciences mathématiques et physiques de l'Institut, *Sur la mesure de la méridienne de France*, etc.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVIII, p. 56; 1826.

([3]) *Voir* ci-après, au Chapitre de la dilatation des solides.

lation $l' = l(1 + kt)$ n'est pas suffisamment exacte, il adopte la forme de fonction

$$(1) \qquad \frac{l'}{l} = 1 + kt + k't^2.$$

Pour déterminer k et k', on prend dans la série des expériences deux observations faites à t_1 et t_2 degrés, et l'on écrit

$$\frac{l'_1}{l} = 1 + kt_1 + k't_1^2, \quad \frac{l'_2}{l} = 1 + kt_2 + k't_2^2.$$

Ce sont deux équations dans lesquelles on connaît les longueurs l, l'_1, l'_2 qui ont été mesurées aux températures également connues 0, t_1, t_2; en les résolvant par rapport à k et k', on a trouvé les valeurs suivantes de ces coefficients :

$$k = 0,000001960, \quad k' = 0,000000125.$$

Pour être bien assuré que la formule adoptée est exacte, Hällström a remplacé k et k' par les valeurs précédentes dans l'équation (1); il a comparé les valeurs de l' qu'elle donne à toutes celles qu'il avait trouvées par l'expérience et, dans cette vérification *a posteriori*, il a constaté une concordance parfaite entre la formule et les mesures.

La loi de la dilatation linéaire de ce verre étant ainsi déterminée, on en déduit sa dilatation cubique en admettant que le tube est homogène et qu'il reste semblable à lui-même à toute température, ce qui donne

$$(2) \qquad \frac{V_t}{V_0} = \frac{l'^3_t}{l^3} = (1 + kt + k't^2)^3.$$

Hällström va ensuite plus loin : il accepte cette formule avec les mêmes valeurs de k et de k' pour représenter non seulement la dilatation du tube qu'il vient d'étudier, mais encore celle d'une sphère creuse qui était formée avec le même verre. Cette extension n'est pas absolument rigoureuse, car on sait aujourd'hui que deux échantillons provenant d'une même coulée de verre ne sont point entièrement identiques. Il eût donc mieux valu que Hällström mesurât directement la dilatation de la sphère qu'il devait employer; mais cette cause d'erreur ne saurait être très grave. C'est d'ailleurs la seule qu'on

puisse signaler dans ce travail, et tout ce qui va suivre sera parfaitement rigoureux.

II. On emploie maintenant une sphère formée du même verre que celui qui vient d'être étudié. On verse dans son intérieur, qui est creux, assez de sable pour la rendre un peu plus lourde qu'un égal volume d'eau, on la ferme à la lampe, on la suspend par un fil métallique très fin au plateau d'une balance sensible et on l'équilibre dans l'air avec de la grenaille de plomb. On dispose ensuite au-dessous de la sphère un vase plein d'eau que l'on peut chauffer ou refroidir, que l'on agite pour la rendre homogène et dont on mesure la température à chaque instant par un thermomètre à mercure bien vérifié et très sensible. Alors on plonge la sphère dans le liquide; elle y perd de son poids; mais on rétablit l'équilibre en mettant dans le plateau qui la supporte des poids notés qui mesurent le poids P_t d'un volume d'eau égal à celui de la sphère plongée. On dresse le tableau de tous les résultats obtenus à des températures variant depuis zéro jusqu'à 30°.

Naturellement cette perte de poids varie quand la température de l'eau augmente ou diminue, ce qui provient à la fois du changement de volume que la sphère éprouve et du changement de densité que l'eau subit, car on a $P_t = V_t d_t$, en désignant par V_t le volume de la sphère et par d_t la densité de l'eau; mais ces variations sont une fonction de la température, et, comme on peut toujours développer cette fonction en série, on écrira, en désignant par P_t et P_0 les poids perdus à t° et à zéro,

$$(3) \qquad P_t = P_0(1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots).$$

Comme d'ailleurs P_t varie très peu quand la température t change beaucoup, la série est très convergente, et l'on peut se contenter de calculer les trois premiers coefficients a, b, c. On les détermine comme on a précédemment déterminé k et k', au moyen de trois expériences faites à trois températures t_1, t_2, t_3. Hällström a trouvé

$$a = +0,0000588 15,$$
$$b = -0,0000062 168,$$
$$c = +0,0000000 1443.$$

Il a ensuite comparé les résultats donnés par la formule (3) aux nombres trouvés par expérience et il a constaté entre eux une concordance parfaite.

III. On peut maintenant laisser de côté les expériences qui ont été faites, ne conserver que les deux formules qui les résument et trouver par le calcul la dilatation de l'eau que l'on cherche. On a en effet, pour représenter les volumes de la sphère à t° et à zéro d'une part et les poids qu'elle perd dans l'eau de l'autre, les deux formules suivantes :

$$(2) \qquad V_t = V_0 (1 + kt + k't^2)^3,$$

$$(3) \qquad P_t = P_0 (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

En les divisant l'une par l'autre,

$$(4) \quad \frac{P_t}{V_t} = \frac{P_0}{V_0} \frac{1 + at + bt^2 + ct^3}{(1 + kt + k't^2)^3} = \frac{P_0}{V_0} (1 + mt + nt^2 + pt^3).$$

Les coefficients m, n, p se calculent en fonction des valeurs connues de a, b, c, k et k' et ont été trouvés égaux aux nombres suivants :

$$m = \quad 0{,}000052939,$$
$$n = -\,0{,}0000065322,$$
$$p = \quad 0{,}00000001445.$$

$\frac{P_t}{V_t}$ et $\frac{P_0}{V_0}$ sont les densités d_t et d_0 de l'eau à t° et zéro; et, comme ces densités sont en raison inverse des volumes v_t et v_0 que prend un même poids d'eau à ces deux températures, on a

$$(5) \qquad \frac{d_t}{d_0} = \frac{v_0}{v_t} = 1 + mt + nt^2 + pt^3.$$

Telle est la formule définitive qui exprime la dilatation de l'eau : il n'y a plus qu'à la discuter.

En supposant $v_0 = 1$ et calculant de degré en degré les valeurs de v_t, on arrive à ce résultat remarquable et tout exceptionnel, que le volume commence par diminuer quand la température s'élève jusqu'à 4° environ, qu'alors il reste un moment stationnaire et qu'il prend ensuite une marche crois-

sante avec la température et qui ne s'arrête plus. A 4°, l'eau occupe donc le plus petit volume qu'elle puisse prendre et atteint par suite sa plus grande densité possible.

Comme il est de la dernière importance de déterminer avec précision cette température du maximum de densité, on différentie l'équation (4) et l'on égale la différentielle à zéro, ce qui donne

$$m + 2nt + 3pt^2 = 0.$$

De là on tire deux valeurs de t, l'une très élevée, qui sort des limites de température où la formule est applicable, l'autre qui répond à la question et qui est égale à 4°,108. L'erreur possible peut atteindre ± 0°,238, de l'aveu même de Hällström. Les expériences qui nous restent à étudier comportent plus d'exactitude.

Expériences de Despretz [1]. — Pour étudier le même sujet, Despretz procède tout autrement. Il se sert d'un thermomètre à tige dont il a par avance gradué la capacité et cherché le coefficient moyen de dilatation $k = \frac{C_t}{t}$, comme nous l'avons indiqué page 46; puis il remplit le tube avec de l'eau bien pure et bien purgée d'air et il mesure, en prenant pour unité la capacité d'une division, d'abord le volume à zéro v, ensuite le volume apparent v', à des températures successives et croissant depuis zéro jusqu'à 30°.

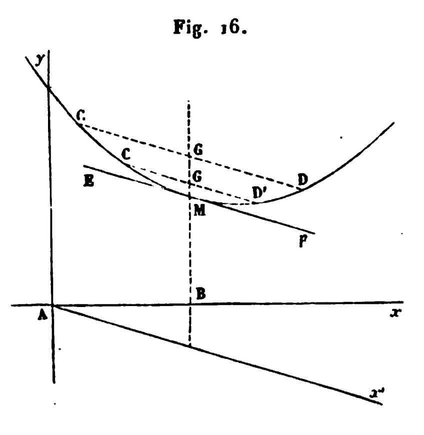
Despretz construisit ensuite graphiquement tous ces résultats en prenant les températures pour abscisses et les valeurs de $\frac{v'}{v}$ pour ordonnées, ce qui détermina autant de points qu'il y avait d'expériences; puis il traça une ligne continue CMD (*fig.* 16) assujettie non pas à passer par tous les points, mais à s'en écarter très peu; à laisser les uns au-dessus, les autres au-dessous et à suivre une direction moyenne qui corrigeait, par la régularité de sa courbure, les erreurs inévitables des observations. Ainsi dessinée, la courbe offrit sensiblement la

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 5; 1839.

forme d'une parabole dont le sommet correspondait environ à 5° et qui se relevait à partir de ce point, soit vers zéro, soit vers les températures plus élevées. Par une particularité remarquable, l'eau perd la propriété de se congeler à zéro quand elle est enfermée dans un tube thermométrique purgé d'air et peut persister à l'état liquide jusqu'à — 20°. L'expérience put donc être continuée et la courbe prolongée jusqu'à ces basses températures, et l'on vit que l'eau continuait à se dilater régulièrement en se refroidissant.

Fig. 16.



On sait maintenant que, v' étant le volume apparent, le volume réel est $v'(1+kt)$ et que, en appelant x_t la dilatation absolue de l'eau à partir de zéro, on a

$$v'(1+kt) = v(1+x_t),$$

d'où

$$1 + x_t = \frac{v'}{v} + \frac{v'}{v} kt.$$

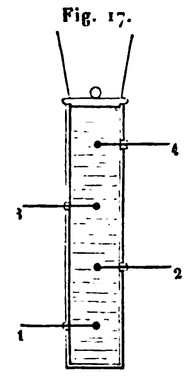
On peut donc obtenir $1 + x_t$ en ajoutant la quantité $\frac{v'}{v} kt$ aux ordonnées $\frac{v'}{v}$ de la courbe qu'on vient de construire. Pour cela, on trace la ligne Ax' dont l'équation est $y = -\frac{v'}{v} kt$, ligne qui est sensiblement droite entre les limites de l'expérience, et les ordonnées de la courbe, prolongées jusqu'à Ax', mesurent $\frac{v'}{v} + \frac{v'}{v} kt$ ou $1 + x_t$.

Le point pour lequel le volume est minimum correspond à la plus courte de ces lignes, et l'on voit aisément qu'il sera en M où la tangente est parallèle à Ax'. On construira cette tan-

gente en menant deux sécantes parallèles à A x' et en faisant passer par leurs milieux une ligne qui déterminera le point M, dont l'abscisse sera la température du maximum de densité. La moyenne de tous les résultats a fixé cette température à 4°,001, un peu plus bas que dans les expériences d'Hällström.

Une expérience, imaginée autrefois par Tralles et par Hope (¹), offre ce genre d'intérêt de démontrer l'existence du maximum de densité par l'ordre dans lequel se superposent des couches d'eau inégalement chaudes. A l'origine, elle n'était guère qu'un moyen de démonstration; mais elle est devenue plus précise entre les mains de Despretz, qui l'exécuta de la manière suivante. Un vase fermé, plein d'eau à 10° et muni de quatre thermomètres alternes (*fig.* 17), est suspendu dans l'air pendant une journée froide. Les molécules d'eau qui se refroidissent contre les parois deviennent plus lourdes et tombent au fond, pendant que les plus chaudes remontent au sommet. Par suite, les thermomètres vont baisser, le n° 1 rapidement, le n° 2 moins vite et les n°s 3 et 4 très lentement. Bientôt le premier atteindra 4° et il s'y maintiendra, puisque l'eau qui l'entoure sera arrivée alors à sa densité maxima; puis l'effet qui s'était fait sentir sur le thermomètre n° 1 se transportera au n° 2 et successivement au n° 3 et au n° 4; ils arriveront l'un après l'autre à 4° et ils y demeureront tant que cette température ne sera pas uniformément établie de bas en haut dans la masse entière. Une fois cet état atteint et le refroidissement continuant toujours, certaines parties du liquide deviennent plus froides; mais, devenant en même temps légères, elles se meuvent de bas en haut. Le thermomètre n° 4, qui avait été primitivement le dernier à atteindre 4°, est maintenant le premier à baisser au-dessous de ce point et à se refroidir jusqu'à zéro. Ensuite les abaissements de température se transmettent du thermomètre supérieur à l'inférieur, comme ils se propageaient précédemment de l'inférieur au supérieur.

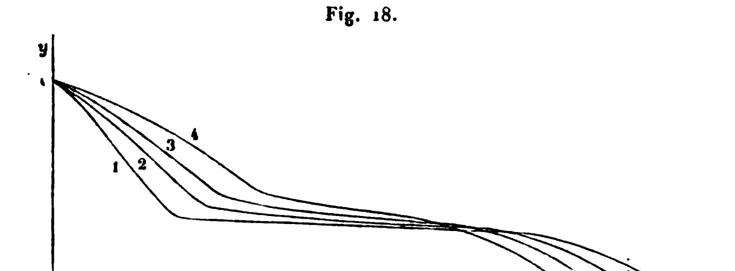
Fig. 17.



(¹) *Annales de Chimie*, 1re série, t. LIII, p. 273 et 306; 1805.

Pour tirer parti de ces expériences et les traduire en nombres exacts, Despretz eut l'heureuse idée de représenter la marche des thermomètres par des courbes dont les abscisses sont les temps et les ordonnées les températures. S'il n'y avait aucune cause de perturbation dans l'expérience, les thermomètres 1, 2, 3, 4 devraient baisser l'un après l'autre, atteindre une ligne horizontale commune et enfin se continuer en des-

Fig. 18.



cendant brusquement. Les courbes tracées par Despretz réalisent à peu près ces conditions (*fig.* 18). Elles offrent une première inflexion brusque et deviennent sensiblement horizontales, mais sans se confondre complètement; elles se coupent ensuite et présentent une deuxième inflexion brusque au-dessous de 4°. La moyenne des températures à ces points de rencontre et d'inflexions brusques fixe le maximum cherché. Les mêmes expériences ont été recommencées ensuite en suspendant le même vase plein d'eau froide dans une atmosphère chaude, et la moyenne générale des résultats a donné 3°,98.

Nous extrairons d'un Mémoire de M. Rossetti (¹) les résultats obtenus par divers expérimentateurs sur la question importante de la dilatation de l'eau.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. X, p. 461, et t. XVII, p. 370; 1867 et 1869.

Volume de l'eau distillée aux différentes températures V = 1 *pour* $t = 4°$.

(Tableau comparatif des volumes obtenus par les divers expérimentateurs.)

TEMPÉRATURE.	KOPP (1), 1847.	IS. PIERRE. 1845-52.	DESPRETZ, 1839.	HAGEN (2), 1855.	MATTHIESSEN (3) 1866.	ROSSETTI. 1866.	ROSSETTI. 1868.	WEIDNER (2), 1866.	KREMERS, 1861.	VALEURS moyennes.
−10°	»	1,001804	»	»	»	»	»	1,001904	»	1,001854
−8	»	1,001272	1,001373	»	»	»	»	1,001346	»	1,001330
−6	»	1,000866	1,000918	»	»	»	»	1,000893	»	1,000892
−4	»	1,000557	1,000562	»	»	»	1,000516	1,000549	»	1,000546
−2	»	1,000317	1,000308	»	»	»	1,000296	1,000302	»	1,000308
0	1,000123	1,000119	1,000137	1,000127	»	1,000134	1,000136	1,000137	»	1,000130
1	1,000070	1,000065	1,000073	1,000069	»	1,000073	1,000075	1,000081	»	1,000072
2	1,000031	1,000028	1,000033	1,000029	»	1,000033	1,000032	1,000040	»	1,000032
3	1,000008	1,000007	1,000008	1,000006	»	1,000008	1,000008	1,000014	»	1,000008
4	1,000000	1,000001	1,000000	1,000001	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	»	1,000000
5	1,000006	1,000007	1,000008	1,000010	1,000006	1,000006	1,000006	»	»	1,000008
6	1,000026	1,000034	1,000031	1,000034	1,000028	1,000027	1,000029	»	»	1,000030
7	1,000061	1,000072	1,000071	1,000072	1,000066	1,000062	1,000058	»	»	1,000066
8	1,000109	1,000123	1,000122	1,000125	1,000119	1,000109	1,000106	»	»	1,000116
10	1,000247	1,000267	1,000268	1,000269	1,000271	1,000250	1,000246	»	»	1,000260
12	1,000437	1,000461	1,000472	1,000464	1,000479	1,000450	1,000443	»	»	1,000458
14	1,000679	1,000707	1,000715	1,000709	1,000742	1,000700	1,000691	»	»	1,000706
16	1,000969	1,000998	1,001021	1,001001	1,001054	1,000990	1,000992	»	»	1,001004

18	1,001[illegible]07	1,001331	1,001390	1,001339	1,001412	1,001350	1,001346	"	"	1,001354
20	1,001690	1,001713	1,001790	1,001721	1,001814	1,001750	1,001742	"	"	1,001746
24	1,002589	1,002584	1,002710	1,002612	1,002731	1,002660	1,002620	"	"	1,002644
28	1,003609	1,003613	1,003740	1,003666	1,003780	1,003700	1,003661	"	"	1,003681
32	1,004816	1,004804	1.004940	1,004872	1,004931	1,004870	1,004889	"	"	1,004874
36	1,006172	1,006142	1,006240	1,006223	1,006261	1,006190	1,006275	"	"	1,006215
40	1,007632	1,007632	1,007730	1,007711	1,007730	1,007690	1,007738	"	"	1,007695
45	1,009665	1,009683	1,009850	1,009756	1,009751	1,009710	1,009708	"	"	1,009712
50	1,011891	1,,11936	1,012050	1,011994	1,011969	1,011841	1,011907	"	"	1,011941
55	1,014225	1,014480	1,014450	1,014415	1,014376	"	1,014307	"	"	1,014375
60	1,016715	1,017232	1,016980	1,017009	1,016964	"	1,016861	"	1,016988	1,016919
65	1,019428	1,020068	1,019670	1,019764	1,019724	"	1,019602	"	"	1,019636
70	1,022372	1,023059	1,022550	1,022675	1,022648	"	1,022529	"	"	1,022555
75	1,025672	1,026200	1,025620	1,025734	1,025727	"	1,025615	"	"	1,025674
80	1,028708	1,029483	1,028850	1,028933	1,028953	"	1,028836	"	1,028938	1,028869
85	1,032021	1,032892	1,032250	1,032261	1,032318	"	1,032211	"	"	1,032212
90	1,035525	1,036413	1,035660	1,035715	1,035813	"	1,035662	"	"	1,035675
95	1,039222	1,040043	1,039250	1,039287	1,039429	"	1,039298	"	"	1,039997
100	1,043125	1,043773	1,043150	1,042969	1,043159	"	1,043116	"	1,043100	1,043130
Tempér. du max.	4°,08	3°,86	4°,00	3°,87	4°,00	4°,07	4°,04	4°,00	"	4°,00

(1) Kopp, *Ann de Pogg.*, t. LXXII, et *Ann. de Liebig*, t. XCIII; 1847.
(2) Hagen, *Abhandl. der K. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1855.
(3) Matthiessen, *Ann. de Pogg.*, t CXXVIII, 1867; Matthiessen et Hagen employaient une méthode analogue à celle de Hällström, mais Matthiessen déterminait directement le coefficient de dilatation du morceau de verre dont il se servait en place de la boule de Hällström.
(4) Weidner, *Ann. de Pogg.*, t. CXXIX, 1867.

On voit que, d'après l'ensemble de toutes les expériences, la température du maximum de densité de l'eau n'est connue qu'à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{2}{10}$ de degré près. On comprend aisément qu'il en soit ainsi, car la densité de l'eau, dans le voisinage de son maximum, ne subit que des variations insignifiantes pour des variations très notables de la température.

On n'a pu représenter les dilatations de l'eau de — 10 à 100° par une formule unique; mais, d'après M. Herr ([1]), on représente très exactement la dilatation de l'eau entre 0 et 30° par la formule

$$V_t = V_0(1 - 0{,}0000603 06\,t + 0{,}0000079279\,t^2 - 0{,}0000000426 04\,t^3),$$

établie d'après la moyenne d'expériences de Muncke, Stampfer, Kopp et Pierre, et dans laquelle t exprime la température en degrés normaux. Cette formule donne, pour la température du maximum de densité, 3,92776. Elle a servi à calculer le Tableau suivant :

([1]) Cité par M. Broch, *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. I, A, p. 61 ; 1881.

Volume de l'eau pure de dixième en dixième de degre,
d'après M. Broch (¹).

Degrés normaux.	Dixièmes de degré. 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,0000000	0,0009940	0,0009882	0,0009826	0,0009771	0,0009718	0,0009667	0,0009617	0,0009568	0,0009521
1	0,9999476	0,9999432	0,9999390	0,9999349	0,9999310	0,9999272	0,9999236	0,9999202	0,9999169	0,9999137
2	0,9999108	0,9999079	0,9999052	0,9999027	0,9999003	0,9998981	0.9998960	0,0008941	0,9998924	0,0008907
3	0,9998893	0,9998880	0,9998868	0,9998858	0,9998849	0,9998842	0,9998837	0,0008832	0,9998830	0,0008829
4	0,9998829	0,9998831	0,9998834	0,9998839	0,9998845	0,9998853	0,9998862	0,0008873	0,9998885	0,9998898
5	0,9998913	0,9998930	0,9998948	0,9998967	0,9998988	0,9999010	0,9999034	0,0009059	0,9999086	0,0009114
6	0,9999144	0,9999175	0,9999207	0,9999241	0,9999276	0,9999313	0,9999351	0,0009390	0,9999431	0,0009473
7	0,9999517	0,9999562	0,9999609	0,9999657	0,9999706	0,9999757	0,9999809	0,0009862	0,9999917	0,0009974
8	1,0000031	1,0000090	1,0000151	1,0000213	1,0000276	1,0000340	1,0000406	1,0000473	1,0000542	1,0000612
9	1,0000683	1,0000756	1,0000830	1,0000906	1,0000982	1,0001061	1,0001140	1,0001221	1,0001303	1,0001386
10	1,0001471	1,0001557	1,0001645	1,0001734	1,0001824	1,0001915	0,0002008	1,0002102	1,0002197	1,0002294

(¹) Dans le Mémoire original (*Travaux du Bureau international des Poids et Mesures*, t. I, A, p. 63; 1881), cette Table s'étend jusqu'à 30°. Une deuxième Table donne les logarithmes des poids spécifiques de l'eau pure de dixième en dixième de degré.

MAXIMUM DE DENSITÉ DES DISSOLUTIONS SALINES. — On a pendant longtemps discuté pour savoir si d'autres liquides, et notamment les dissolutions salines, offraient comme l'eau un maximum de densité. Despretz [1] a montré qu'il en est réellement ainsi. Il enfermait les liquides dans un thermomètre et, d'après ce que nous avons dit, il pouvait les conduire, en les maintenant à l'état liquide, jusqu'à des températures où ils auraient été congelés dans l'air; alors toutes les dissolutions des sels dans l'eau ont montré une densité maximum, mais toujours à une température inférieure à celle de leur congélation dans l'air. Voici quelques résultats :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 49; 1839.

SUBSTANCES.	POIDS de la substance sur 997,15 d'eau.	MAXIMUM.	TEMPÉRATURE de la congélation du liquide agité.
Eau de mer.........	"	— 3°,67	— 1,88
Chlorure de sodium..	12,346	+ 1,19	— 0,71
Id.........	24,692	— 1,69	— 1,41
Id.........	37,039	— 4,75	— 2,12
Id.........	74,078	—16,00	— 4,30
Chlorure de calcium..	6,173	+ 3,24	— 0,22
Id.........	12,346	+ 2,05	— 0,53
Id.........	24,692	+ 0,06	— 1,03
Id.........	37,039	— 2,43	— 3,92
Id.........	74,078	—10,43	— 5,28
Sulfate de potasse....	6,173	+ 2,92	— 0,15
Id.........	12,346	+ 1,91	— 0,27
Id.........	24,692	— 0,11	— 0,55
Id.........	37,039	— 2,28	— 2,09
Id.........	74,078	— 8,37	— 4,08
Sulfate de soude.....	6,173	— 2,52	— 0,17
Id.........	12,346	— 1,15	— 0,30
Id.........	24,692	— 1,51	— 0,68
Id.........	37,039	— 4,33	— 1,30
Carbonate de potasse.	37,039	— 3,95	— 3,21
Id.........	74,078	—12,41	— 2,25
Carbonate de soude..	37,039	— 7,01	— 2,85
Id.........	74,078	—17,30	— 2,20
Sulfate de cuivre.....	57,996	— 0,62	— 1,32
Potasse pure........	37,039	— 5,64	— 2,10
Id.........	74,078	—15,95	— 4,33
Alcool..............	74,078	+ 2,30	— 2,83
Acide sulfurique.....	12,346	+ 0,60	— 0,44
Id.........	24,692	— 1,92	— 1,09
Id.........	37,039	— 5,02	— 1,34

En résumé, il résulte des expériences de Despretz :

1° Que l'eau de mer et toutes les dissolutions salines ont un maximum de densité ;

2° Que le maximum s'abaisse plus rapidement que le point de congélation ;

3° Que l'abaissement du point de congélation au-dessous de

zéro et l'abaissement du maximum au-dessous de 4° sont sensiblement proportionnels aux quantités de sels dissoutes.

Cette dernière conclusion, formulée par Despretz, n'est pas absolument rigoureuse, comme on le verra par le tableau suivant emprunté à un Mémoire de M. Rossetti (¹) sur la même question.

Solution de chlorure de sodium.

POIDS pour 100 P.	TEMPÉRATURE du maximum.	TEMPÉRATURE de congélation C.	ABAISSEMENT du maximum. A.	$\frac{A}{P}$.	$\frac{C}{P}$.
0	+ 4,00	0,00	0,00	»	»
0,5	+ 3,00	— 0,32	— 1,00	— 2,00	— 0,64
1	+ 1,77	— 0,65	— 2,23	— 2,23	— 0,65
2	— 0,58	— 1,27	— 4,58	— 2,29	— 0,63
3	— 3,24	— 1,90	— 7,24	— 2,41	— 0,63
4	— 5,63	— 2,60	— 9,63	— 2,41	— 0,65
6	—11,07	— 3,91	—15,07	— 2,51	— 0,65
7	—13,69	— 4,60	—17,69	— 2,53	— 0,65
8	—16,62	— 5,12	—20,62	— 2,58	— 0,64

Nous reviendrons ultérieurement sur l'abaissement du point de congélation, quand nous nous occuperons des changements d'état.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVII, p. 382; 1869.

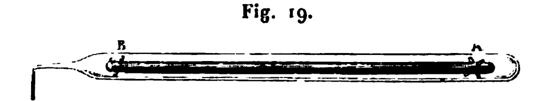
CHAPITRE III.

DILATATION DES SOLIDES.

Dilatation cubique des solides. — Méthode de Dulong et Petit. — Dilatation linéaire des solides. — Méthode de Lavoisier et Laplace. — Méthode différentielle. — Méthode de Ramsden. — Emploi du comparateur. — Méthode de M. Fizeau.

DILATATION CUBIQUE DES SOLIDES. — MÉTHODE DE DULONG ET PETIT. — Nous avons vu précédemment comment on détermine la dilatation cubique des enveloppes de verre. Théoriquement ce procédé est général. Dulong et Petit [1], voulant mesurer la dilatation du fer, avaient même construit un thermomètre à poids dont l'enveloppe était de cette matière; mais ils ont abandonné cette méthode pour un moyen plus simple. Ils enfermaient les solides qu'ils voulaient étudier dans un tube de verre dont ils faisaient ensuite un thermomètre à poids (*fig.* 19). Pour le fer

Fig. 19.



et le platine, ils ne prenaient d'autres précautions que de les façonner en tiges dont ils garnissaient les extrémités avec des cales A, B, qui empêchaient tout ballottement et prévenaient les ruptures; et, pour opérer avec des métaux attaquables par le mercure, ils en oxydaient la surface au feu ou la couvraient d'un vernis. Dans tous les cas, ils mesuraient le poids p et la densité d à zéro des tiges métalliques avant de les enfermer dans le tube; ils remplissaient avec du mercure l'espace resté

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 261; 1816.

vide dans l'appareil et, opérant en tout point comme pour le thermomètre à poids ordinaire, ils pesaient les poids p' et p'' du mercure contenu à zéro et de celui qui s'échappait par la pointe quand on portait ensuite le tube à une température de t°. On peut maintenant exprimer qu'à zéro la capacité du verre est égale à la somme des volumes du solide et du mercure qu'il contient et qu'à t° la différence entre la somme des volumes dilatés et la capacité du vase est égale au volume du mercure expulsé; on a ainsi

$$\frac{p}{d}(1+x_t)+\frac{p'}{D}(1+\Delta_t)-\left(\frac{p}{d}+\frac{p'}{D}\right)(1+k_t)=\frac{p''}{D}(1+\Delta_t),$$

relation qui permet de calculer la dilatation x_t du métal, en fonction des valeurs de Δ_t et de k_t qui ont été déterminées par les expériences qui précèdent. Voici quelques-uns des résultats obtenus. La première colonne contient les températures mesurées par le thermomètre à air, et l'on a inscrit en regard les températures correspondantes qui seraient marquées par des thermomètres fondés sur la dilatation de chacune des substances étudiées.

D'après Dulong et Petit.

THERMOMÈTRE à air.	MERCURE.		FER.		CUIVRE.		PLATINE.		VERRE.	
	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.	Coefficient.	Température.
100	$\frac{1}{5550}$	100,00	$\frac{1}{28200}$	100	$\frac{1}{19400}$	100	$\frac{1}{37700}$	100,00	$\frac{1}{38700}$	100,0
200	$\frac{1}{5425}$	204,00	"	"	"	"	"	"	$\frac{1}{36300}$	213,0
300	$\frac{1}{5300}$	314,15	$\frac{1}{22700}$	372	$\frac{1}{17700}$	328	$\frac{1}{36300}$	311,16	$\frac{1}{32900}$	352,9

D'après Regnault (¹).

THERMOMÈTRE à air.	CRISTAL DE CHOISY.		VERRE BLANC.	
	Coefficient moyen.	Température.	Coefficient moyen	Température
10	0,0000227	"	0,00002628	"
50	0,0000227	"	0,00002687	"
100	0,0000228	100,0	0,00002761	100,0
150	0,0000230	"	0,00002835	"
200	0,0000231	205,0	0,00002908	210,0
250	0,0000232	"	0,00002982	"
300	0,0000233	306,0	0,00003056	332,2
350	0,0000234	359,6	0,00003131	396,0

Ces nombres nous permettent de généraliser les remarques que nous avons faites à propos de la dilatation des liquides.

1° Lorsqu'on rapporte la dilatation des solides au thermomètre à air, les coefficients moyens augmentent avec la température. Cela veut dire que les volumes à $t°$ ne pourront rigoureusement se conclure du volume à zéro par la formule

$$V_t = V(1 + kt),$$

et qu'il faut adopter la forme de relation qui a déjà été appliquée aux liquides

$$V_t = V(1 + at + bt^2 + \ldots).$$

2° Si, d'après les nombres contenus dans les Tableaux précédents, on calcule les valeurs de a, b, c qui conviennent à toutes les substances étudiées et qu'on les compare, on ne trouve aucune relation qui permette de passer d'un corps à l'autre : par conséquent, les lois de la dilatation sont individuelles pour chaque matière spéciale.

DILATATION LINÉAIRE DES SOLIDES. — Quand on connaît la dilatation cubique d'un solide, on passe à sa dilatation linéaire en

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. IV, p. 64; 1842, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXI, p. 237.

divisant la première par 3, comme on l'a expliqué ci-dessus. Mais on peut aussi déterminer directement les dilatations linéaires et il est surtout avantageux d'opérer ainsi quand il est possible d'effectuer les mesures sur l'objet même (une règle métallique, par exemple) dont on veut connaître la vraie longueur à diverses températures.

Un grand nombre d'observateurs ont, à plusieurs reprises, déterminé les coefficients de dilatation des substances les plus usuelles, au moyen d'appareils qui avaient tous cela de commun, que les règles étaient plongées dans une auge et mesurées aux températures de zéro et de t° et qui ne différaient que par la disposition des micromètres employés pour mesurer les longueurs. De deux choses l'une : ou bien l'on mesure sur place, à l'aide d'appareils très précis, l'allongement des barres que l'on considère, ou bien l'on amplifie ces allongements dans un rapport connu, ce qui permet de les mesurer à l'aide des instruments ordinaires. C'est en employant cette dernière méthode que nous avons constaté la dilatation des solides, par le pyromètre à cadran [1]. C'est aussi par un procédé analogue que Laplace et Lavoisier déterminèrent la dilatation linéaire d'un grand nombre de substances. Leurs expériences, demeurées célèbres, furent exécutées en 1782.

PROCÉDÉ DE LAPLACE ET LAVOISIER. — L'appareil qu'ils employaient était en effet un pyromètre à cadran, dont le grand bras était représenté par l'axe optique d'une lunette L visant sur une mire placée à 100 toises de distance. L'allongement à mesurer se trouvait amplifié dans le rapport de 745 à 1.

On ne possède sur ces expériences que des renseignements malheureusement un peu incomplets, rassemblés par Biot d'après les papiers de Lavoisier [2]. Nous ne saurions mieux

---

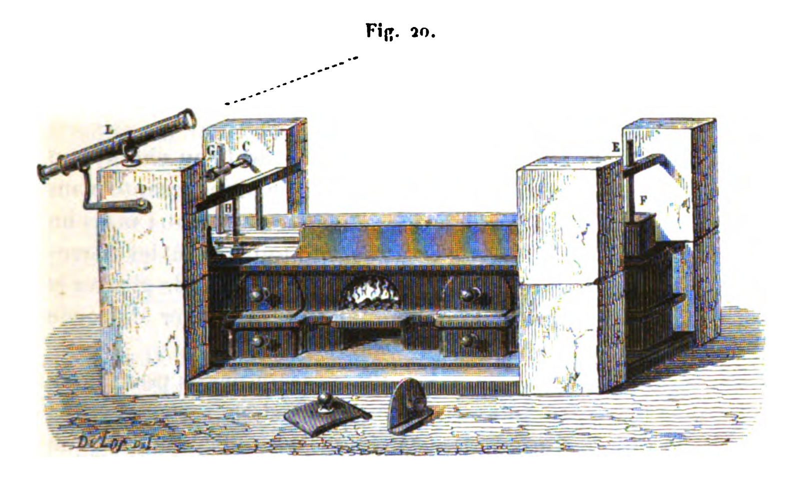
[1] La description de cet instrument a été donnée par Musschenbroeck (*Commentarii tentam. Florent.*, Pars II, p. 12). Il a été employé par Bouguer et plus tard par Smeaton (*Transactions philosophiques*, p. 612, 1754); mais ces expériences n'étaient susceptibles d'aucune précision et n'offrent qu'un intérêt purement historique (*voir* le *Mémoire de Lavoisier*).

[2] *OEuvres de Lavoisier*, t. II, p. 739; *voir* aussi le *Traité de Physique de Biot*, t. Ier, p. 146 et suivantes.

faire que de transcrire ici, d'après ces documents, la description qui nous est restée de l'appareil.

« Quatre gros cubes en pierre de taille (*fig.* 20), fondés en maçonnerie, étaient destinés à soutenir toutes les parties de l'instrument. Chacun de ces piliers avait 2 pieds dans le sens de la longueur, sur 1 pied de largeur; ils laissaient entre eux un intervalle d'environ 3 pieds occupé par un fourneau bâti en briques, sur lequel posait une chaudière allongée, destinée à

Fig. 20.



recevoir la barre ou règle, de 6 pieds environ, qui était mise en expérience.

» ... La seule inspection de la figure suffit pour concevoir comment la barre mise en expérience agissait sur la lunette. La barre est soutenue par des bandes verticales de glace de Saint-Gobain, garnies de rouleaux, de manière à ne point opposer de résistance à l'allongement ou au raccourcissement de la barre.

» EF est une bande de verre ou de glace, placée verticalement et solidement fixée par des traverses de fer aux cubes de pierre. C'est sur cette bande de verre que s'appuie, comme sur un point fixe et invariable, l'extrémité un peu arrondie de la barre soumise aux expériences.

» L'autre extrémité de la même barre s'appuie sur une sem-

blable bande de verre GH, mais qui, au lieu d'être fixée et immobile comme la précédente, est solidement ajustée en G avec le bras du levier de fer CD, qui commande la lunette L. »

Afin d'éviter tout glissement de la barre, on adaptait à chacune de ses extrémités une petite armure formée d'une bande de cuivre flexible, roulée autour de la barre et coupée de manière à former une fourchette qui embrassait les bandes de glace extrêmes et donnait à tout l'appareil une solidité suffisante.

On remplissait d'abord la chaudière avec de l'eau qu'on amenait à zéro en y ajoutant de la glace, et, quand les thermomètres placés en plusieurs endroits du bain étaient invariables, on observait à quelle division de la mire répondait le fil horizontal de la lunette.

On remplaçait ensuite l'eau glacée par de l'eau chaude, et l'on effectuait la seconde lecture. Le fourneau représenté dans la figure servait primitivement à échauffer cette eau ; mais on craignit « que la chaleur du fourneau ne tourmentât les barres horizontales qui soutenaient les bandes verticales de glace » et les irrégularités observées obligèrent à abandonner ce mode d'opération défectueux.

En résumé, de grandes précautions furent prises pour écarter toutes les causes d'erreur. Le principal reproche que l'on puisse formuler contre ces expériences, c'est qu'il règne quelque incertitude sur la valeur exacte du rapport d'amplification. Il paraît assez difficile de déterminer exactement par quel point la barre touche le levier GH, et de mesurer la distance de ce point à l'axe de rotation de la lunette ([1]).

MÉTHODE DITE DIFFÉRENTIELLE. — Borda ([2]), chargé de la mesure de la méridienne française, eut à résoudre le problème de la détermination de la dilatation linéaire des règles qu'il employait ; il mit en usage une méthode proposée par de Luc ([3]),

---

([1]) *Voir* dans le *Mémoire de Lavoisier* ou *Traité de Physique de Biot*, t. I, p. 158, le tableau complet des résultats numériques obtenus par Lavoisier et Laplace.

([2]) Borda, d'après Biot, *Traité de Physique*, t. Ier, p. 164.

([3]) De Luc, *Transactions philosophiques*, t. LXXXVIII, et *Journal de Physique de Delamétherie*, t. XVIII, p. 363.

et telle que les règles indiquaient d'elles-mêmes la température à laquelle elles se trouvaient, et la correction qu'on devait faire subir à leurs indications. A cet effet, une règle de platine AB, longue de 12 pieds, était fixée par une de ses extrémités à une règle de cuivre un peu plus courte A'B' (*fig.* 21), dont l'autre extrémité B' glissait librement le long de la règle de platine, suivant l'inégalité des dilatations. L'extrémité B de la règle AB était divisée en parties égales, et l'extrémité B' portait aussi des divisions formant vernier avec les précédentes.

Le cuivre se dilatant plus que le platine, la différence de longueur des deux règles diminue quand la température s'élève, et augmente, quand celle-ci diminue, de quantités que l'on mesure par le déplacement du vernier sur la division de AB.

Fig. 21.

Il suffit d'observer les indications du vernier quand on place le système des deux règles dans la glace fondante, puis dans l'eau bouillante, pour obtenir, par une simple proportion, la température des règles correspondant à une indication quelconque du vernier.

Quant à la grandeur de la correction, il était nécessaire pour l'obtenir de connaître la valeur absolue de la dilatation de la barre de platine entre zéro et 100°.

Celle-ci étant supposée connue, la méthode de Borda fournit immédiatement la valeur de la dilatation du cuivre, et, en substituant au cuivre un autre métal quelconque, on obtiendra de même sa dilatation. Cette méthode différentielle a été employée par Dulong et Petit ([1]) à la mesure de la dilatation d'un certain nombre de corps solides.

Les règles qu'ils employaient pouvaient être échauffées dans un bain d'huile. Leurs extrémités libres portaient des tiges verticales en laiton, recourbées extérieurement au bain, et mu-

---

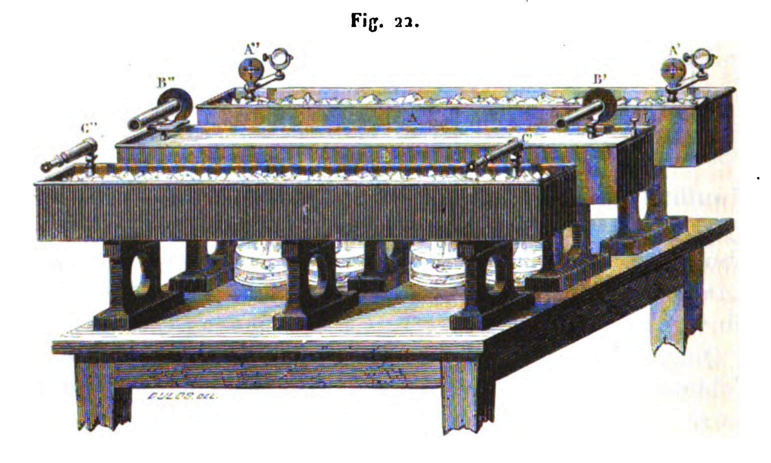
([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 254; 1816.

nies, l'une d'une réglette horizontale divisée en $\frac{1}{2}$ de millimètre, l'autre d'un vernier au vingtième qui s'appuyait sur la réglette, de sorte que l'on pouvait apprécier un excès de l'allongement de la règle de cuivre ne dépassant pas $\frac{1}{100}$ de millimètre.

MÉTHODE DE RAMSDEN. — La méthode suivante fut imaginée par Ramsden pour déterminer la dilatation des règles que l'on employait aux mesures de la méridienne anglaise ([1]). Le modèle que nous allons décrire, différant par quelques points de l'appareil original de Ramsden, a été construit par Froment pour l'École Polytechnique.

Trois auges métalliques A, B, C (*fig.* 22) sont placées parallèlement sur des supports en fer; les deux extrêmes A et C

Fig. 22.



sont remplies de glace, et la moyenne B, qui contient de l'eau, peut être échauffée par des lampes placées au-dessous d'elle. Chacune de ces auges contient une barre métallique de 2^m de longueur et l'on voit que les barres extrêmes, qui sont à la température de zéro, ont une longueur fixe et constituent un

([1]) Les mesures de la méridienne furent opérées sous la direction du général Roy. Son rapport, publié dans les *Transactions philosophiques* pour 1757, contient une description très remarquable de l'appareil employé par Ramsden, à laquelle nous renverrons le lecteur. Le Mémoire de Roy a paru en français, traduit par Prony, chez Didot (1787).

système invariable, tandis que celle du milieu, que l'on veut étudier, étant successivement portée à des températures différentes, s'allonge ou se raccourcit. On a fixé à chaque extrémité de ces trois règles des colonnes métalliques verticales qui s'élèvent au-dessus des auges et qui portent à leur sommet : 1° en A′ et A″, deux réticules de fils croisés qui servent de mire et sont éclairés chacun par un petit miroir; 2° en B′ et B″, deux lentilles enfermées dans des tubes, lesquelles reçoivent la lumière partant des fils croisés; 3° enfin, en C′ et C″, des loupes au foyer desquelles sont disposés deux autres réticules de fils croisés que l'œil voit distinctement quand il est placé derrière.

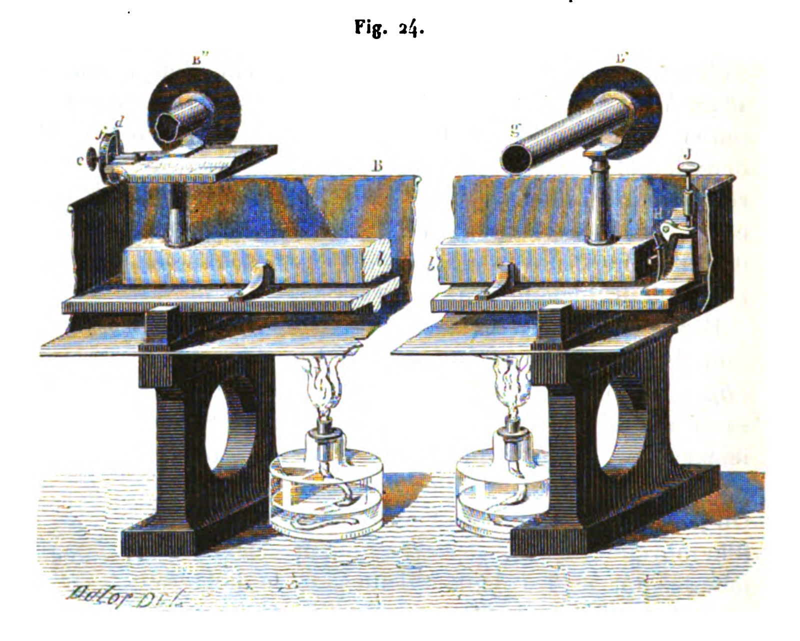
Fig. 23.

Il est évident, d'après cette construction, que l'un de ces systèmes, qui est représenté en ABC (*fig.* 23), constitue une lunette astronomique avec sa mire, que les rayons partis de A forment une image réelle en *a*, et que la loupe vise à la fois et cette image et le second réticule placé en son foyer *a*. On pourra donc, en réglant convenablement la lentille moyenne, superposer avec une précision parfaite les images des deux réticules, et le moindre allongement de la barre moyenne, en déplaçant les lentilles qu'elle porte, détruira la coïncidence.

On amène les trois auges à la même température de zéro, puis on règle la barre moyenne à l'aide de pièces spéciales représentées en détail (*fig.* 26); l'extrémité B′ vient butter contre un levier H que l'on pousse par une vis extérieure J, jusqu'au moment où la coïncidence des images est établie dans le premier système A′B′C′. A l'autre extrémité se trouve une vis micrométrique qui apprécie $\frac{1}{500}$ de millimètre et qui permet, en déplaçant la lentille B″, de superposer également les images des réticules dans la deuxième lunette A″B″C″. Cela fait, on chauffe l'auge B et, quand elle est arrivée à une température stationnaire que l'on mesure, on s'assure que l'extrémité B′ ne s'est pas déplacée, ou, si elle a varié, on la ramène à sa position première. Quant à la lentille B″, elle s'est éloignée par l'effet de la dilatation; mais on la ramène par la vis micrométrique, et le nombre de tours et de fractions de tour qu'il faut

faire mesure l'allongement de la règle, ou pour mieux dire de la portion de la règle comprise entre les pieds des tubes B′ et

Fig. 24.



B″. On a dû déterminer d'avance avec toute la précision possible la distance de ces deux points ([1]).

EMPLOI DU COMPARATEUR. — La méthode suivante, proposée par le baron de Wrede et employée au Bureau international

---

([1]) Dans l'appareil original, la vis micrométrique commande l'oculaire porté par l'une des règles à zéro; le déplacement qu'il faut faire subir à la vis pour ramener la coïncidence des réticules est plus grand que la dilatation de la règle, dans un rapport que l'on détermine en mesurant le déplacement qu'il faut donner à la vis pour amener successivement la coïncidence de la croisée de fils de l'oculaire avec les deux extrémités d'une longueur connue, portée par la troisième règle (par exemple deux traits d'un micromètre substitué à la croisée de fils).

La barre qui se dilate est encastrée par ses extrémités dans les supports des oculaires : l'un de ces supports est fixe, l'autre mobile, mais appuyé par un ressort contre l'extrémité de la barre.

des Poids et Mesures (1), n'est au fond qu'une variante de la méthode de Ramsden; mais elle offre toutes les garanties d'exactitude désirables et peut être proposée comme exemple de l'application aux mesures physiques des procédés précis d'installation et de construction que les astronomes seuls mettaient jusqu'ici en usage. Comme la précédente, elle consiste essentiellement à comparer les longueurs de deux règles horizontales dont l'une est maintenue à une température fixe, l'autre portée successivement à diverses températures; mais cette comparaison s'effectue en amenant successivement les extrémités de ces règles sous les objectifs immobiles de microscopes verticaux munis de micromètres.

L'appareil employé comprend : 1° deux microscopes M, M' (*fig.* 25) fixés à des piliers massifs et stables; 2° un bâti en fonte aussi supporté par des piliers, et muni de rails sur lesquels se déplace un chariot. Celui-ci porte deux auges A, A' contenant chacune l'une des règles à comparer. Le jeu du chariot permet d'amener successivement l'axe des deux auges dans le plan vertical des microscopes.

Dispositions mécaniques. — Pour assurer à tout le système une stabilité suffisante, la terre a été creusée à une profondeur de 4^m au-dessous du niveau de la salle d'observation, de manière à atteindre un sol suffisamment solide. Sur ce sol on a tassé une couche épaisse de sable de rivière que l'on a recouverte d'une large dalle en béton de 12^{mq} de surface. Deux monolithes en béton, d'une dizaine de mètres cubes, font corps avec la dalle et supportent les piliers en maçonnerie P, P' qui soutiennent les microscopes. D'autres monolithes, solidaires de la même dalle, soutiennent le bâti du comparateur.

Le mouvement du chariot est obtenu à l'aide d'une corde qui s'attache par ses deux extrémités à la face antérieure et à la face postérieure du chariot en passant sur deux poulies de renvoi *p* dont les axes sont fixés aux deux extrémités du bâti. Il suffit de tourner la manivelle *p* dans un sens ou dans l'autre

(1) René Benoît, *Mesures de dilatation et comparaisons de règles métriques* (*Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et Mesures*, t. II, 1re Partie, 1883).

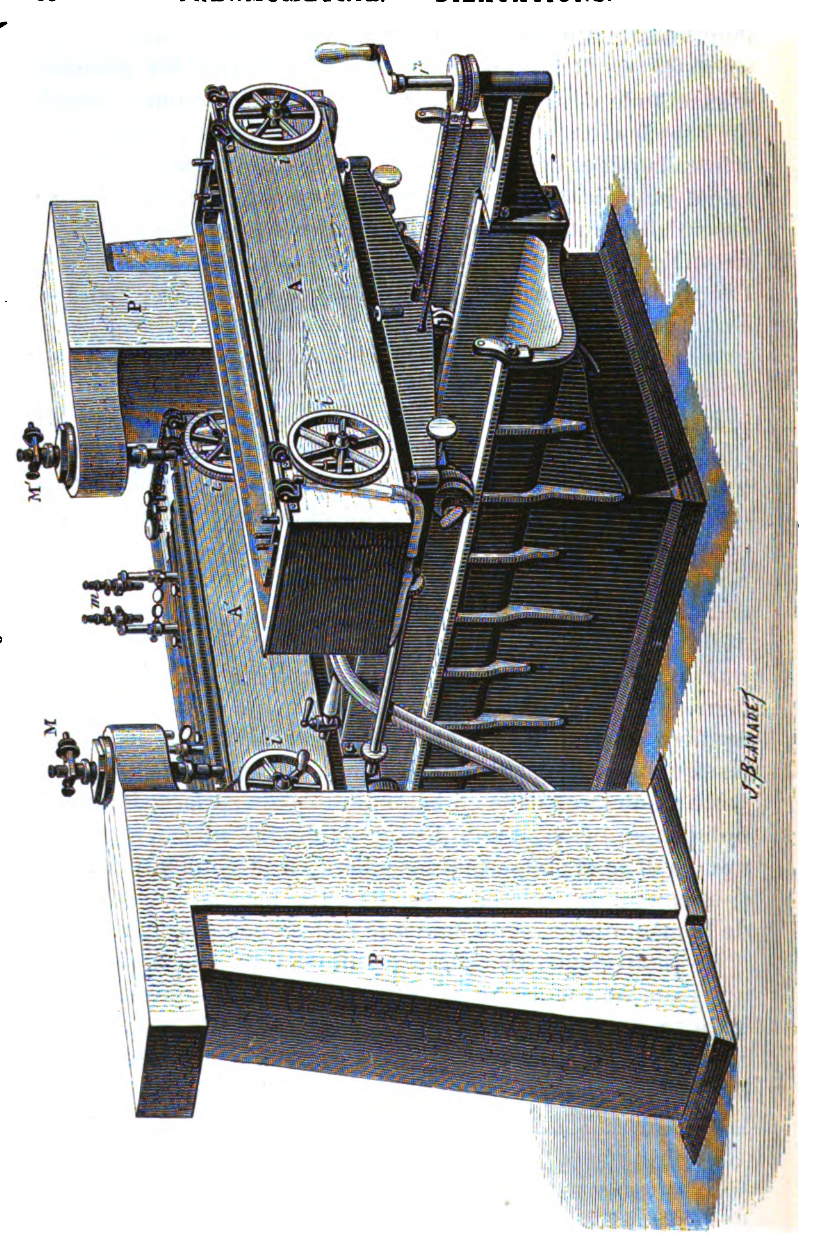
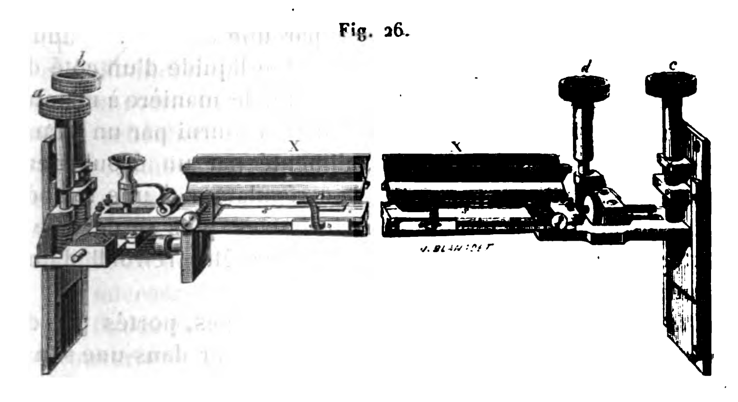


Fig. 25.

pour entraîner le chariot en avant ou en arrière. Un mouvement de rappel permet, en outre, d'imprimer au chariot des déplacements très petits, pour permettre le pointage exact des microscopes.

Les deux cuves A, A' sont semblables. Chacune d'elles se compose de deux cuves concentriques, l'une extérieure, entourée de ouate et revêtue d'une double enveloppe en chêne épais; l'autre intérieure, qui contient suivant son axe le support où doit être installée la règle. Ce support *ss'* (*fig.* 26) est

Fig. 26.



une barre en forme de T, munie de deux rouleaux sur lesquels reposera la règle, et de deux fourchettes qui supportent deux paires de thermomètres horizontaux. Elle appuie, par trois pointes à ses extrémités, sur deux pièces terminales qui sont vissées sur les parois de l'auge, et dans lesquelles sont réunis les divers organes de réglage que l'on aperçoit sur la figure et qu'il serait superflu de décrire en détail. Le support de droite fournit, par la vis *c*, un mouvement vertical et, par la vis *d*, un mouvement transversal; le support de gauche donne de même un mouvement vertical et un mouvement longitudinal. Un ressort maintient *ss'* solidement appuyé par les vis terminales, logées elles-mêmes dans des rainures des pièces extrêmes.

La règle XX, appuyée sur les deux rouleaux dont on a déjà parlé, est guidée en outre, à ses extrémités, par les pointes d'ivoire de vis que l'on amène à affleurer les faces latérales de

la règle sans y appuyer. Elle est entièrement plongée dans l'eau. Vers les deux extrémités, sa face supérieure est polie spéculairement ou simplement doucie dans un petit espace où est tracé le trait terminal. La longueur que l'on considère est celle qui sépare les deux traits ; elle est très sensiblement de 1^m. Au-dessus de la règle est une lame de laiton qui la recouvre, sans la toucher, sur toute son étendue, sauf aux deux bouts; elle permet la circulation de l'eau autour de la règle, mais elle protège celle-ci contre les causes extérieures de refroidissement ou d'échauffement.

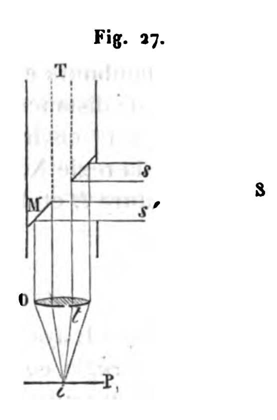
Les cuves sont divisées en deux par une cloison longitudinale. Des agitateurs hélicoïdes puisent le liquide d'un côté de la cloison et le refoulent de l'autre côté, de manière à maintenir une circulation rapide. Ce liquide est fourni par un grand réservoir de 150^{lit} de capacité, alimenté par un écoulement continu et maintenu, par un thermo-régulateur, à une température invariable; il circule dans les auges, puis se déverse à l'extérieur par des trop-pleins avant de s'être refroidi d'une quantité appréciable.

Dispositions optiques. — Les microscopes, portés par de fortes équerres, sont fixés par le constructeur dans une situation verticale, après un réglage effectué une fois pour toutes. Leur objectif est immobile et le champ assez grand pour que les traits terminaux des règles n'en sortent pas par l'effet de la dilatation. L'amplification produite par l'objectif est égale à 7,5; par suite, à un déplacement de $0^{mm},001$ ou 1^{μ} (un *micron*) du trait de la règle correspond un déplacement de l'image de $7^{\mu},5$. Le micromètre oculaire se déplace horizontalement à l'aide d'une vis micrométrique que l'on a étudiée avec le plus grand soin, car c'est de son exactitude que dépend la mesure des dilatations. Le pas de cette vis est de $0^{mm},75$, et son tambour de tête est divisé en 100 parties égales. Un mouvement du micromètre de une division correspond donc à $0^{mm},0075$ ou $7^{\mu},5$, c'est-à-dire à un déplacement du trait visé précisément égal à 1^{μ}. L'étendue du champ comprend environ 12 tours de la vis, c'est-à-dire plus de 1^{mm}.

Le microscope sert lui-même à éclairer la partie utile de la règle où est tracé le trait terminal. A cet effet, une lampe en-

voie, par une ouverture latérale, un faisceau ss' de rayons parallèles sur un miroir M incliné à 45°, placé dans l'intérieur du tube du microscope (*fig.* 27). Ces rayons, rendus convergents par l'objectif, vont frapper la règle en c et produisent l'éclairement. Si la surface P portant le trait est simplement doucie, elle diffuse la lumière et constitue un objet éclairé qui envoie de la lumière dans tous les sens et en particulier suivant l'axe du microscope; si elle est polie spéculairement, il faut légèrement incliner la règle dans le sens transversal, sans quoi la lumière réfléchie se superposerait rigoureusement à la lumière incidente et serait en totalité renvoyée vers sa source. Cette propriété peut être utilisée pour le réglage.

Fig. 27.



Des microscopes plus petits m, m' (*fig.* 25) glissent sur des règles fixées au couvercle de chaque cuve et visent, à travers des ouvertures longitudinales, les thermomètres horizontaux qui donnent la température du liquide. Le degré de ces thermomètres est divisé en 10 parties égales et, comme on peut évaluer la 20ᵉ partie de l'intervalle de deux traits, la température est donnée à $\frac{1}{200}$ de degré près. Pour pouvoir compter sur une pareille exactitude, il faut que chacun des thermomètres ait été étudié avec un soin extrême, suivant la méthode indiquée page 26. Après chaque observation, les thermomètres sont portés dans la glace, et l'on détermine leur zéro.

Marche de l'expérience. — Pour faire une expérience, il faut d'abord amener les règles à être bien horizontales, ce qui a lieu quand les microscopes M, M' sont au point. On agit ensuite sur les supports des règles de telle sorte que, quand une auge est amenée en place, les traits terminaux de chaque règle soient parallèles au double fil du micromètre correspondant.

On établit la circulation d'eau dans les deux auges de manière à maintenir l'une des deux règles X à une température t identique ou à peine supérieure à la température ambiante,

20° par exemple, et l'autre R′ à une température t' arbitraire, soit 35°. On amène les traits terminaux des règles X en coïncidence avec les fils des microscopes correspondants, et l'on effectue la lecture des tambours, puis celle des quatre thermomètres. Par le mouvement du chariot, on substitue X′ à X, on établit de nouveau la coïncidence et l'on renouvelle les lectures des tambours et des thermomètres.

Soient L la distance invariable des zéros des deux micromètres (égale à 1^m environ), a et b les lectures corrigées correspondant à la règle X, a' et b' à X′; l_t, $l'_{t'}$ les longueurs de X à la température t, et de X′ à la température t'; on a

$$l_t = L + a + b,$$
$$l'_{t'} = L + a' + b'.$$

Les longueurs L ayant été déterminées une fois pour toutes à l'aide d'une règle connue, divisée en millimètres, on obtient une série de valeurs de l_t et de $l'_{t'}$ que l'on peut relier par des formules empiriques,

$$l_t = l_0(1 + kt + k't^2),$$
$$l'_{t'} = l'_0(1 + k_1 t + k'_1 t^2).$$

Les limites dans lesquelles t peut varier sont comprises entre 0° et 35° à 40° au maximum.

Par cette méthode, M. Benoît a trouvé pour deux règles en platine iridié contenant 10 pour 100 d'iridium

$$l_t = 1^m{,}00008026[1 + 10^{-8}(856{,}91\,t + 0{,}279\,t^2)]$$
$$l'_t = 1^m{,}00008558[1 + 10^{-8}(860{,}29\,t + 0{,}209\,t^2)].$$

Méthode de M. Fizeau. — Quand, au lieu de vouloir mesurer l'allongement d'une règle, on veut étudier la dilatation linéaire d'un corps dont on ne possède que de petits échantillons, on peut lui donner la forme d'une lame plane de quelques millimètres d'épaisseur, et employer une méthode optique imaginée par M. Fizeau (¹), reprise et étudiée avec le plus grand

(¹) Fizeau, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. II, p. 143, et t. VIII, p. 435; 1864 et 1866.

soin par M. R. Benoît ([1]). Cette méthode sera décrite dans le tome III de cet Ouvrage; elle a fourni les nombres du Tableau que nous reproduisons à la fin du présent Chapitre.

Il ne faut pas oublier, quand il s'agit de la dilatation des corps non cristallisés, que les propriétés physiques d'une même substance solide, d'un métal par exemple, sont éminemment variables, suivant les actions physiques ou mécaniques auxquelles elle a été soumise; par suite, les nombres que l'on donne pour exprimer leurs dilatations ne se rapportent qu'aux échantillons particuliers qui ont servi à les déterminer, et ne sont reproduits ici qu'à titre de renseignements approximatifs. Quand on aura besoin de connaître très exactement la dilatation linéaire d'un certain échantillon d'une substance, il sera nécessaire de la déterminer directement.

DILATATION DES CRISTAUX. — Les corps isotropes se dilatent également dans toutes les directions, et leur dilatation cubique est exprimée numériquement par un nombre triple de celui qui se rapporte à leur dilatation linéaire. En général, cette relation n'est pas applicable aux corps cristallisés ([2]).

On sait qu'un cristal présente dans toutes ses propriétés physiques une véritable symétrie par rapport à trois axes rectangulaires que l'on nomme *axes d'élasticité*. Ceux-ci coïncident avec les axes cristallographiques dans le système du cube, dans celui des prismes droits à base carrée ou rectangulaire, et dans le système du rhomboèdre; mais il n'y a pas de relation géométrique simple pour définir leur situation dans les systèmes à axes obliques : on détermine alors expérimen-

---

([1]) R. BENOÎT, *Études sur l'appareil de M. Fizeau, pour la mesure des dilatations, appartenant au Bureau international des Poids et Mesures* (*Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. I, 1re Partie, 1881).

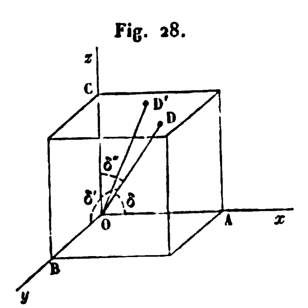
([2]) C'est ce que Mitscherlich a observé le premier (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXV, p. 108, et t. XXXII, p. 14; 1824 et 1826). Son procédé d'observation consistait à observer la variation qu'éprouvent, par l'élévation de la température, les angles dièdres des cristaux. Il détermina aussi, en commun avec Dulong et par la méthode du thermomètre à poids, la dilatation cubique d'un certain nombre de corps cristallisés (*Ann. de Pogg.*, t. XLI 1837). — Pfaff (*Ann. de Pogg.*, t. CIV et CVII; 1858-1860) a aussi exécuté des mesures relativement à la dilatation des cristaux, et signalé ce fait que le spath et le béryl se contractent transversalement quand on élève leur température.

talement leur direction d'après les propriétés optiques des cristaux que l'on considère.

M. Fizeau appelle *dilatations principales* les dilatations d'un cristal mesurées dans la direction des axes d'élasticité. Ces dilatations ont en général des valeurs différentes α, β, γ. Quand elles sont connues, on en déduit sans peine la dilatation D dans une direction quelconque faisant avec les axes d'élasticité les angles δ, δ' et δ''.

A cet effet, considérons (*fig.* 28) un cube dont les arêtes OA, OB, OC coïncident avec les axes d'élasticité, et ont, à zéro, la longueur 1. Par l'effet de la dilatation, ces arêtes deviennent respectivement $1+\alpha$, $1+\beta$, $1+\gamma$, et le cube se transforme en un parallélépipède rectangle. Toute droite, telle que OD, joignant le point O à un point de la face supérieure du cube, change de longueur et de direction.

Fig. 28.



Soient x, y, z les coordonnées d'un point D pris sur cette droite ; δ, δ', δ'' les angles qu'elle fait à zéro avec les trois axes d'élasticité Ox, Oy, Oz (*fig.* 28). Par l'effet de la dilatation, les coordonnées deviennent $x(1+\alpha)$, $y(1+\beta)$, $z(1+\gamma)$; et l'on a

$$\overline{OD}^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

$$\overline{OD'}^2 = x^2(1+\alpha)^2 + y^2(1+\beta)^2 + z^2(1+\gamma)^2,$$

$$\cos(OD, OD') = \frac{x}{OD}\,\frac{x(1+\alpha)}{OD'} + \frac{y}{OD}\,\frac{y(1+\beta)}{OD'} + \frac{z}{OD}\,\frac{z(1+\gamma)}{OD'}.$$

Considérons actuellement une lame taillée dans le cristal normalement à OD, et dont on mesure l'épaisseur avant et après la dilatation. Cette lame, qui était un parallélépipède droit, devient un parallélépipède oblique, et la quantité dont augmente l'épaisseur, qui est toujours mesurée dans la direction OD, est

$$OD' \cos(OD, OD') - OD = \frac{\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2}{OD}.$$

La dilatation rapportée à l'unité de longueur

$$D = \frac{OD' \cos(OD, OD') - OD}{OD}$$

$$= \frac{\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2}{x^2 + y^2 + z^2} = \alpha \cos^2\delta + \beta \cos^2\delta' + \gamma \cos^2\delta''.$$

A l'aide de cette dernière formule on peut déduire α, β et γ de trois mesures de la dilatation, effectuées dans des directions quelconques, déterminées par les angles δ, δ', δ'', qu'elles font avec les axes d'élasticité. On obtiendra le coefficient de dilatation cubique en observant que le volume dilaté du cube OABC est

$$1 + C = (1 + \alpha)(1 + \beta)(1 + \gamma),$$

d'où, en ne conservant que les quantités du premier ordre,

$$C = \alpha + \beta + \gamma.$$

Pour les corps cristallisés dans le système cubique, on a

$$\alpha = \beta = \gamma \quad \text{et} \quad C' = 3\alpha,$$

comme pour les corps non cristallisés. Le système du prisme droit à base carrée et celui du rhomboèdre sont caractérisés par les relations

$$\beta = \gamma, \quad C'' = \alpha + 2\beta.$$

On évaluerait le coefficient de dilatation cubique à l'aide d'une seule mesure, si l'on opérait dans la direction de l'intersection des plans bissecteurs des dièdres compris entre les axes d'élasticité. Pour cette direction on a en effet

$$\cos^2\delta = \cos^2\delta' = \cos^2\delta'' = \tfrac{1}{3} \quad \text{et} \quad D = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{3}.$$

Les expériences de M. Fizeau ont été réalisées pour trois températures équidistantes : 10°, 40° et 70°; les résultats qui se rapportent à un même corps, à ces trois températures, ont servi à calculer les coefficients de formules de dilatation à deux termes, telles que

$$\alpha = a + a'(t - 40),$$
$$C = c + c'(t - 40);$$

t est la demi-somme des températures entre lesquelles on veut calculer le coefficient moyen α ou C.

Sans doute, on ne peut tirer des inductions trop absolues de formules empiriques fondées sur un si petit nombre de déterminations expérimentales; mais les conséquences des expériences de M. Fizeau n'en sont pas moins intéressantes et curieuses à étudier.

L'émeraude, appartenant au système du prisme hexagonal, donne dans le sens de l'axe

$$\alpha = -0,00000106 + 0,0000000114(t-40);$$

pour les températures entre lesquelles les observations ont été effectuées, α est négatif, c'est-à-dire que l'émeraude se contracte dans le sens de l'axe; normalement à l'axe, on a

$$\beta = 0,00000137 + 0,0000000133(t-40);$$

il y a dilatation. On a enfin

$$C'' = \alpha + 2\beta = 0,00000168 + 0,0000000380(t-40).$$

La dilatation cubique serait, d'après cette formule, positive au-dessus de $-4°,2$, négative au-dessous; à $-4°,2$, l'émeraude présenterait un maximum de densité. Bien que cette température soit en dehors des limites des observations effectuées, elle ne s'en éloigne pas assez pour que l'existence de ce maximum de densité puisse paraître douteuse : il est bien certain, tout au moins, que la dilatation cubique de l'émeraude est très faible à la température de 10°.

Le diamant et le protoxyde de cuivre, appartenant l'un et l'autre au système régulier, ont pour coefficient de dilatation cubique :

Diamant	$C' = 3\alpha = 0,00000354 + 0,0000000432(t-40)$
Protoxyde de cuivre..	$C' = 0,00000279 + 0,0000000630(t-40)$

Ils présenteraient un maximum de densité, le diamant à $-42°,3$, le protoxyde de cuivre à $-4°,3$.

L'iodure d'argent (¹) est le seul corps qui ait fourni à M. Fizeau un coefficient de dilatation cubique négatif, entre 10° et 70°. Ce coefficient est représenté par une formule qui donnerait un changement de signe pour $t = -60°$. A cette température, l'iodure d'argent présenterait un *minimum* de densité. L'iodure d'argent fondu présente aussi un coefficient de dilatation cubique négatif (²).

(¹) FIZEAU, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 314 et 771; 1867.

(²) Les singulières propriétés de cette substance ne paraissent pas être sans relation avec les changements allotropiques dont elle est susceptible. D'après M. Rodwell (*Philosophical Transactions*, 3ᵉ Partie; 1882), le coefficient moyen de dilatation cubique de l'iodure d'argent aux diverses températures serait

De 0°	à 70°	....	− 0,00000417	Fizeau.
70	142	....	0,00001749	Rodwell.
142	148	....	− 0,00016363	
148	151,3	....	− 0,00420000	
151,3	153	....	− 0,00120000	
153	156,5	....	− 0,00030000	
156,5	163	....	+ 0,00000000	
163	527	....	+ 0,00006921	

Les iodures doubles PbI^2, AgI; Cu^2I^2, AgI, etc., présentent des bizarreries analogues. D'après MM. Bellati et Romanese (*Nuovo Cimento*, 5ᵉ série, t. XIV, 1883, et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 561), qui ont étudié la chaleur spécifique des mêmes corps, les variations rapides de volume comme celle que présente l'iodure d'argent vers 163° sont liées à une absorption considérable de chaleur latente.

Coefficients de dilatation linéaire des corps solides (¹).

NOMS DES SUBSTANCES.	COEFFICIENTS.	NOMS DES SUBSTANCES.	COEFFICIENTS.
	Suivant Lavoisier et Laplace.		
Flint-glass anglais ...	0,000008116	Or de départ.......	0,000014660
Verre de France avec plomb............	0,000008719	Or recuit (titre de Paris)	0,000015135
Tube de verre sans plomb............	0,000008969	Or non recuit.......	0,000015515
		Cuivre...	0,000017176
Verre de Saint-Gobain.	0,000008908	Laiton.............	0,000018782
Acier non trempé....	0,000010792	Argent (titre de Paris).	0,000019086
Acier trempé jaune, recuit à 65°........	0,000012395	Argent de coupelle..	0,000019097
		Étain de Malacca....	0,000019376
Fer doux forgé......	0,000012204	Étain de Falmouth..	0,000021729
Fer rond passé a la filière.	0,000012350	Plomb.	0,000028433
	Suivant Ramsden.		
Tubes de verre blanc.	0,000007755	Cuivre jaune de Hambourg.	0,000018550
Verge pleine id..	0,000008083	Fonte de fer........	0,000011100
Cuivre jaune anglais en barre.........	0,000018930	Acier.........	0,000011445
	Suivant Borda.		
Cuivre rouge........	0,000017840	Platine.............	0,000008565
Fer....	0,000011560		

Suivant Dulong et Petit.

	Zéro à 100°.	Zéro à 300°.	Zéro à 200°.
Cuivre rouge........ .	0,000017182	0,000018832	"
Fer............... ..	0,000011821	0,000014684	"
Platine.............	0,000008842	0,000009183	"
Règle de verre.......	0,000008613	0,000010108	0,000009225

(¹) *Voir*, pour les résultats obtenus par divers expérimentateurs, *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1885, p. 705 et suivantes.

Coefficients de dilatation linéaire des corps solides, d'après M. Fizeau (1),

$$\alpha = a + a'(t - 40).$$

Substances.	Valeurs de a (coefficient de dilatation à 40°).	Valeurs de a'.
Carbone	0,00000118	+0,0000000144*
Charbon des cornues à gaz	0540	0110*
Graphite (de Batongol)	0786	0101*
Anthracite (de Pensylvanie)	2078	−0,0000000815
Houille de Charleroi	2782	+ 0295
Silicium cristallisé	0276	0146
Soufre (de Sicile), dilatation moyenne suivant la droite qui fait avec les axes des angles égaux	6413	3348
Sélénium fondu	3680	1115
Tellure fondu	1675	0575
Arsenic (sublimé)	0963	0281
Palladium (forgé, recuit)	1176	0132*
Platine fondu	0905	0106*
Platine-iridium (fondu; Ir, 0,08), métal du trépied à vis employé pour la mesure des dilatations	0882	0076*
Or (fondu)	1443	0083*
Argent (fondu)	1921	0147*
Cuivre rouge natif (du lac Supérieur)	1690	0183*
Cuivre rouge des arts	1678	0205*
Cuivre jaune (Cu, 71,5; Zn, 27,7; Sn, 0,3; Pb, 0,5)	1859	0196*
Bronze (Cu, 86,3; Sn, 9,7; Zn, 4,0)	1782	0204*
Fer doux des arts	1210	0185*
Fer réduit par l'hydr. et comprimé	1188	205*
Fer météorique (de Caille)	1095	175*
Acier fondu (français) trempé	1322	399
Acier » » recuit	1101	124*
Acier fondu (anglais) recuit	1095	152*

(1) Extrait du Tableau publié dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1885, p. 713 et suivantes. Dans la colonne a', les nombres marqués d'un astérique sont ceux dont la détermination a paru la plus certaine.

Le coefficient moyen α entre les températures θ' et θ'' se calcule en donnant à t la valeur $\frac{\theta' + \theta''}{2}$.

Substances.		Valeurs de α (coefficient de dilatation à 40°).	Valeurs de $\Delta\alpha/\Delta\theta$.
Fonte de fer (grise)		0,00001061	—0,0000000137
Bismuth cristallisé (rhomboèdre de 87°40')	α....	621	209
	α'....	1208	311
Antimoine cristallisé (rhomboèdre de 117°8')	α....	1692	094
	α'....	0882	+ 134
Plomb (fondu)		2924	239*
Aluminium (fondu)		2313	229*
Glace de Saint-Gobain		0777	158*
Oxyde d'étain (cassitérite)	α....	0392	119*
	α'....	0321	076
Quartz	α....	0781	205*
	α'....	1419	238*
Corindon	α....	0619	205
	α'....	0543	225
Fer oligiste	α....	0829	119
	α'....	0836	262
Pyrite magnétique	α....	0235	864
	α'....	3120	— 165
Spath d'Islande	α....	2621	+ 160
	α'....	— 0540	087
Aragonite	α....	+ 3460	337
	α'....	+ 1719	368
	α''...	+ 1016	064
Iodure d'argent cristallisé	α....	— 0397	— 427
	α'....	+ 0065	+ 138
Iodure d'argent fondu		— 0139	— 140*
Topaze blanche (de l'Australie)	α....	+ 0592	183*
	α'....	0484	153*
	α''...	0414	168*
Tourmaline verte du Brésil	α....	0905	320*
	α'....	0379	183*
Émeraude (béryl)	α....	— 0106	114*
	α'....	+ 0137	133*
Feldspath (orthose du Saint-Gothard)	α....	— 0203	128
	α'....	+ 1905	106
	α''...	— 0151	146
Gypse (fer de lance) de Montmartre	α....	4163	936
	α'....	0157	109
	α''...	2933	343

CHAPITRE IV.

DILATATION DES GAZ.

Historique. — Expériences de Gay-Lussac. — Lois qui en résultent. — Formules exprimant la relation entre le volume, la pression et la température d'un gaz. — Dilatations sous pression constante et à volume constant. — Expériences de Regnault. — Comparaison des résultats obtenus. — Dilatation des différents gaz. — Dilatation sous des pressions différentes.

HISTORIQUE. — EXPÉRIENCES DE GAY-LUSSAC. — Un très grand nombre de physiciens, parmi lesquels il faut citer Hawksbee [1], Amontons [2], Lambert [3], de Luc [4] et Dalton [5], ont mesuré la dilatation de l'air entre 0° et 100°. Les résultats qu'ils ont obtenus ne sont ni assez concordants ni assez exacts pour qu'on doive s'y arrêter. A l'époque où ces expériences étaient faites, on ignorait complètement l'art de dessécher les gaz, et nous ne devons pas nous étonner de l'imperfection de ces premiers essais.

Gay-Lussac [6] reprit ensuite la question; et, comme son travail fit autorité pendant longtemps, nous croyons utile de décrire et de discuter ses expériences. Il exécuta un premier travail, en opérant comme ses devanciers sur des gaz qu'il ne

---

(1) HAWKSBEE, *Transactions philosophiques*, p. 93; 1708.

(2) AMONTONS, *Mémoires de l'Académie*, 1699 et 1772.

(3) LAMBERT, *Pyrométrie*, p. 12; Berlin, 1799.

(4) DE LUC, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, t. IV, Chap. III.

(5) DALTON, *Mémoires de la Société de Manchester* et *Annales de Gilbert*, t. XII, p. 313.

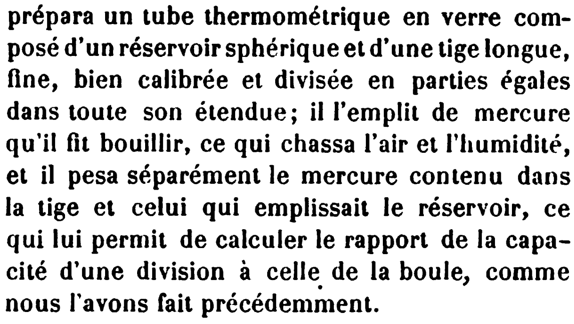
(6) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. XLIII, p. 137; *voir* aussi *Physique* de Biot, t. Ier, p. 182. Pour toutes les observations antérieures à Gay-Lussac, on peut consulter le *Dictionnaire de Physique* de Gehler, t. Ier, article *Ausdehnung*, ou les *Annales du Gilbert*, t. XXII, p. 257.

desséchait pas; il trouva les dilatations totales suivantes entre 0° et 100° :

Air.	Oxygène.	Azote.	Hydrogène.
0,375	0,3748	0,3749	0,3752

Bientôt après, craignant avec raison que l'humidité qu'ils contenaient n'eût altéré la dilatation de ces gaz, Gay-Lussac fit une étude spéciale de l'air sec par le procédé suivant. Il prépara un tube thermométrique en verre composé d'un réservoir sphérique et d'une tige longue, fine, bien calibrée et divisée en parties égales dans toute son étendue; il l'emplit de mercure qu'il fit bouillir, ce qui chassa l'air et l'humidité, et il pesa séparément le mercure contenu dans la tige et celui qui emplissait le réservoir, ce qui lui permit de calculer le rapport de la capacité d'une division à celle de la boule, comme nous l'avons fait précédemment.

Fig. 29.

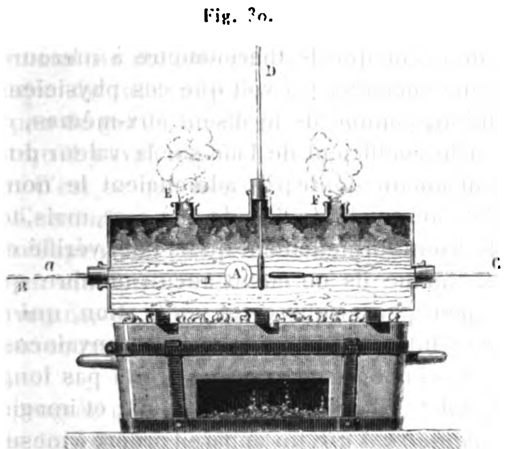


Pour introduire ensuite de l'air sec dans cet appareil (*fig.* 29), on ajustait à l'extrémité B un tube C plein de chlorure de calcium, on renversait le tout et l'on faisait tomber le mercure en introduisant et en agitant un fil de platine dans la tige AB. A mesure que le mercure sortait, il était remplacé par de l'air, et comme ce gaz avait séjourné dans le tube C, on admit qu'il s'y était entièrement desséché. A la fin de l'opération on laissait dans la tige une petite colonne de mercure qui devait servir d'index et de bouchon mobile pour séparer de l'atmosphère le gaz emprisonné dans l'appareil.

Ainsi préparé, le tube AB fut introduit horizontalement dans une caisse en fer-blanc qui reposait sur un fourneau (*fig.* 30); on la remplissait d'abord de glace et on l'échauffait ensuite. Des thermomètres C et D faisaient connaître la température, et des agitateurs la rendaient uniforme; à mesure qu'elle s'élevait, le gaz se dilatait, l'index *a* s'avançait, et en notant ses positions, d'abord à zéro, ensuite à des températures de plus

en plus élevées, on connaissait les volumes apparents de l'air. On fit ensuite une série de mesures en laissant la caisse se refroidir, et, tous les résultats étant corrigés de la dilatation du verre et des variations de pression, Gay-Lussac retrouva pour

Fig. 30.



la dilatation de l'air sec le nombre 0,375, qu'il avait déjà obtenu pour l'air humide. Il admit alors que la présence de la vapeur d'eau n'avait point d'influence et que ses premières expériences étaient exactes aussi bien pour les autres gaz que pour l'air.

D'autre part, et avant Gay-Lussac, Davy (¹) avait fait quelques expériences sur l'air comprimé et raréfié, et il avait annoncé que la dilatation reste constante entre les mêmes limites de température, quelle que soit la pression du gaz. Dès lors, pour résumer les expériences de Davy et les siennes, Gay-Lussac énonça les trois lois suivantes qui portent son nom :

1° Tous les gaz se dilatent également;

2° Leur dilatation est indépendante de la pression;

3° La dilatation commune de tous les gaz est de 0,375 entre 0° et 100°.

Depuis ces travaux, plusieurs physiciens furent ramenés à la

(¹) Davy, *Transactions philosophiques*, t. II, p. 204; 1823.

même étude. Dulong et Petit ([1]) d'abord s'en occupèrent indirectement par une méthode nouvelle. Voulant comparer à de hautes températures la marche des thermomètres à air et à mercure, ils mesuraient la dilatation totale Δ_t et la divisaient par le coefficient de dilatation moyen 0,00375. Le quotient obtenu exprimait la température du thermomètre à air, et ils la comparaient à celle que le thermomètre à mercure marquait dans la même enceinte. On voit que ces physiciens n'avaient pas l'intention, comme ils le disent eux-mêmes, de mesurer de nouveau le coefficient de l'air sur la valeur duquel ils ne conservaient aucun doute; ils admettaient le nombre 0,375 pour la dilatation totale de l'air de 0° à 100°, mais, tout en l'admettant, ils disent formellement qu'ils l'ont vérifié et retrouvé. Cependant, comme ils ne citent aucun nombre qui leur soit propre, on peut penser que cette vérification, qui ne leur inspirait aucun intérêt, puisqu'ils étaient convaincus d'avance, leur parut sans importance et ne les arrêta pas longtemps.

Enfin Pouillet ([2]) revint au même sujet et imagina, sous le nom de *pyromètre à air*, un appareil propre à mesurer la dilatation de l'air. Les expériences qu'il exécuta lui donnèrent une dilatation moindre que 0,375; mais il n'en fit connaître le résultat que longtemps après, et ses travaux ne parurent point d'abord avoir contredit les recherches précédentes.

Après de si nombreux travaux, les lois de Gay-Lussac purent être et furent en effet considérées comme irrévocablement établies, et les physiciens, croyant en même temps à l'exactitude parfaite de la loi de Mariotte, furent conduits à penser que tous les gaz ont des propriétés physiques identiques. Cette croyance, qui était trop absolue, comme nous le verrons bientôt, fut partagée par tout le monde, adoptée en principe et considérée comme le fondement de toutes les conceptions théoriques que l'on imagina sur la constitution des gaz. Mais, pendant que ces idées régnaient, Rudberg ([3]) fit entrer tout à coup la question

---

([1]) Dulong et Petit, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. III, p. 244; 1816.

([2]) Pouillet, *Traité de Physique*, 4e éd., t. Ier, p. 255.

([3]) Rudberg, *Ann. de Poggendorff*, t. XLI et XLIV; 1836 et 1837.

dans une phase nouvelle en contestant l'exactitude des expériences précédentes.

Si, en effet, on discute attentivement l'appareil de Gay-Lussac, on y découvre plusieurs causes d'erreur. Il est à peu près certain que l'air dont on le remplissait n'était pas absolument desséché, et que, l'index de mercure n'adhérant point au tube, puisque ce métal ne mouille pas le verre, il y avait entre sa surface et celle du tube une gaine d'air interposée à travers laquelle un peu de gaz devait s'échapper de l'appareil ou y rentrer, suivant qu'il y avait un excès de pression à l'intérieur ou à l'extérieur. C'est ce que Regnault (1) a directement prouvé. Ces causes d'erreur ayant dû nécessairement avoir leur effet, il devenait indispensable de recommencer les expériences de Gay-Lussac en mettant à profit les appareils plus précis que l'on avait inventés, en utilisant surtout les procédés de dessiccation nouveaux que l'on avait découverts. C'est là ce que fit Rudberg.

Le grand progrès que l'on doit à ce physicien ne vient pas des appareils dont il se servit : c'étaient ceux de Dulong et de Pouillet; il résulte presque exclusivement du soin minutieux avec lequel l'appareil thermométrique était desséché. En général, Rudberg le mettait en rapport avec une machine pneumatique, le chauffait à 100°, le vidait, y laissait entrer de l'air sec et recommençait cette opération cinquante à soixante fois avant d'admettre que le gaz fût suffisamment desséché; après cela il mesura la dilatation, et il la trouva égale à 0,3646.

Pour expliquer une aussi grande différence entre ses mesures et celles de Gay-Lussac, Rudberg étudia l'air sans le dessécher, et sa dilatation fut égale à 0,384 dans une première épreuve et à 0,390 dans une seconde expérience. On vit alors clairement qu'il y avait dans tous les travaux précédents une cause d'erreur commune et très grave. On reconnut que l'intérieure du vase était recouvert à zéro d'une couche d'humidité qui passait à l'état de vapeur quand on chauffait à 100°, et que la

(1) Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 1, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXI.

dilatation du gaz s'augmentait de l'expansion de cette vapeur. Cela étant démontré, Magnus [1] en Allemagne et Regnault en France continuèrent, en 1841, la revision commencée par Rudberg. Nous allons résumer les travaux de Regnault, qui sont les plus complets.

FORMULES EXPRIMANT LA RELATION ENTRE LE VOLUME, LA PRESSION ET LA TEMPÉRATURE D'UN GAZ. — Deux causes peuvent faire varier le volume d'un corps : le changement de la pression qu'il supporte et le changement de sa température. La deuxième de ces causes est en quelque sorte la seule à considérer pratiquement dans le cas des solides et des liquides, dont la compressibilité est excessivement faible; mais les deux causes produisent, dans le cas des gaz, des effets du même ordre de grandeur et qu'il convient de considérer séparément.

La compressibilité d'un gaz dont la température est maintenue invariable est régie par la loi de Mariotte. Nous avons vu que cette loi ne s'applique à aucun gaz d'une manière absolument rigoureuse, mais que, pour les gaz permanents et pour des pressions voisines de la pression atmosphérique, elle s'approche beaucoup d'être vraie.

On peut admettre aussi que la dilatation d'un gaz permanent dont la pression demeure constante et dont la température change est régie par la loi de Gay-Lussac, tout au moins dans un intervalle de température peu étendu. Il résulte de là une relation générale entre la pression, le volume et la température d'une même masse de gaz.

Soient, en effet, v, p, t, v', p', t' deux systèmes de valeurs des trois éléments caractéristiques; d'après la loi de Gay-Lussac, les volumes du gaz à zéro sous les pressions H et H' sont respectivement $\frac{v}{1+\alpha t}$, $\frac{v'}{1+\alpha t'}$; et, d'après la loi de Mariotte,

---

(1) MAGNUS, *Ann. de Poggendorff*, t. LV; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 661, et aussi *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série. t. VI, p. 330; 1842.

on a entre ces volumes et les pressions correspondantes la relation

$$\frac{v}{1+\alpha t}p = \frac{v'}{1+\alpha t'}p',$$

c'est-à-dire que l'on a entre v, p et t la relation

$$(1)\qquad \frac{vp}{1+\alpha t} = \text{const.}$$

Cette relation (1) serait rigoureusement exacte si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient absolument vraies. Mais si, comme les expériences les plus précises l'ont démontré, ces lois ne sont que très approchées, même pour les gaz permanents, la relation (1) n'est elle-même qu'approchée et ne peut plus être admise pour de larges variations de la température et de la pression : il faut, dans ce cas, substituer à la relation (1) une relation plus complexe

$$(2)\qquad F(v,p,t) = 0,$$

sur laquelle nous ne savons absolument rien *a priori*. Pour étudier la marche de cette fonction, il faudra observer séparément la manière dont varie un des trois éléments v, p, t quand on fait varier les deux autres d'une manière indépendante : par exemple, mesurer l'accroissement de volume produit par l'élévation de température quand on laisse la pression constante, et l'accroissement de pression qui accompagne l'échauffement sous volume constant. Il est commode d'exprimer les résultats de cette étude de la manière suivante.

Supposons d'abord p constant, et posons

$$v_0 = \frac{v}{1+\alpha_1 t},$$

d'où

$$(3)\qquad \alpha_1 = \frac{v - v_0}{v_0 t}$$

α_1 est ce qu'on appelle le *coefficient moyen de dilatation sous pression constante* entre zéro et t^o. Si la formule (1) était rigoureusement exacte, α_1 serait une constante; nous

considérerons dans ce qui suit la quantité α_1 comme une fonction de la température et de la pression.

Supposons ensuite v constant, et posons de même

$$p_0 = \frac{p}{1 + \alpha_2 t},$$

$$(4) \qquad \alpha_2 = \frac{p - p_0}{p_0 t};$$

α_2 représente l'accroissement de pression d'une masse de gaz dont la pression initiale est 1 et dont le volume demeure constant, quand la température s'élève de 1°. On désigne cette quantité α_2 sous le nom de *coefficient de dilatation à volume constant.*

Si la formule (1) était exacte, on aurait $\alpha_2 = \alpha_1$. Cette égalité n'est pas rigoureusement vérifiée, et de plus α_2 varie avec la température et le volume de l'unité de masse du gaz.

C'est à Regnault que revient l'honneur d'avoir établi le premier les distinctions que nous venons de spécifier. C'est aussi à lui que sont dues les expériences les plus complètes dont la dilatation des gaz par la chaleur ait été l'objet.

EXPÉRIENCES DE REGNAULT ([1]). — Ces expériences ont été exécutées par plusieurs méthodes différentes ([2]) : nous en étudierons trois. Dans la première, Regnault, employant un appareil imaginé par Dulong et Petit, et qui avait aussi servi à Rudberg, a voulu surtout vérifier les résultats obtenus par ses devanciers et fixer la valeur moyenne du coefficient de dilatation de l'air que l'on doit employer couramment dans les conditions où la formule (1) est applicable : dans cette méthode, le volume et la pression sont tous deux laissés variables. La deuxième et la troisième méthode se rapportent à la dilatation sous volume constant et à la dilatation sous pression constante.

([1]) *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 1 à 121, ou *Mémoires de l'Académie*, t. XXI. Le même Mémoire a été publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. V, p. 5 et 51, et t. VI, p. 52 et 68; 1841.

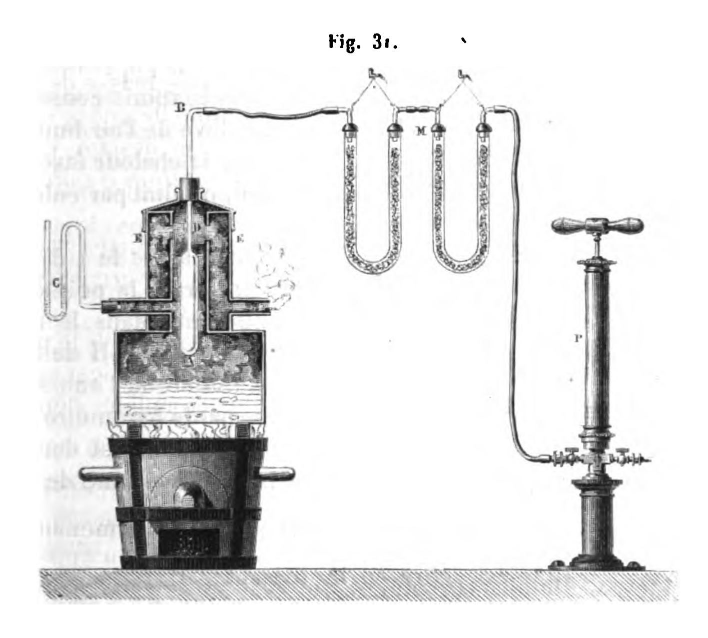
([2]) Regnault décrit cinq séries d'expériences faites avec des appareils différents.



PREMIÈRE MÉTHODE. — L'expérience se compose de trois opérations distinctes que nous allons décrire successivement :

I. On dispose un vase en verre ADB (*fig.* 31) qui a la forme d'un thermomètre à poids, et l'on détermine : 1° sa capacité $\frac{P}{D}$ en pesant le poids P de mercure qu'il contient à zéro ; 2° son

Fig. 31.



coefficient de dilatation k par la méthode générale décrite précédemment.

II. On introduit le tube dans une étuve en laiton, qui se compose d'une chaudière cylindrique contenant de l'eau, d'un tube vertical qui s'élève en son milieu et d'un autre tube plus large E enveloppant le premier et formant autour de lui un manchon qui empêche son refroidissement. C'est dans le tuyau intérieur que l'on fait plonger le tube AB, en le fixant par un bouchon dans le couvercle. Le tout repose sur un fourneau, et, quand on chauffe jusqu'à faire bouillir l'eau, la vapeur monte autour de AB, redescend dans le manchon en passant

par les ouvertures supérieures D et s'échappe ensuite par un orifice latéral.

L'extrémité B du tube thermométrique est effilée en pointe et ouverte; on la raccorde par un tuyau de caoutchouc avec une série de tubes en U remplis de pierre ponce calcinée, imbibée d'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le dernier de ces tubes avec une petite pompe à main P, que nous avons décrite tome I. On fait le vide, puis on laisse rentrer l'air et l'on recommence vingt à trente fois l'opération en mettant un peu d'intervalle entre deux évacuations consécutives. A chaque fois il est clair que l'on enlève de l'air humide pour laisser rentrer de l'air sec, et, comme la chaleur favorise l'évaporation de l'eau qui adhère au verre, on finit par enlever toute l'humidité qu'il y avait dans AB.

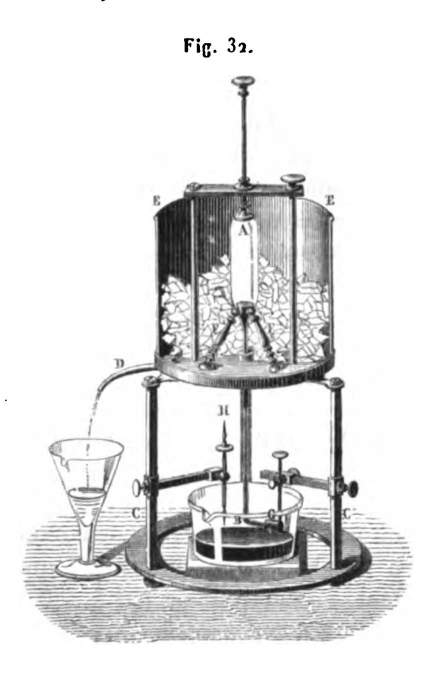
Après la dernière rentrée d'air sec, on détache le tube de caoutchouc du thermomètre à air et l'on ferme la pointe au moyen d'un chalumeau. On a emprisonné ainsi dans le tube une certaine quantité d'air sec qui est à la pression H de l'atmosphère et à la température T de l'ébullition de l'eau sous cette pression. La pression H est mesurée par le baromètre que l'on observe au moment même; la température T est donnée par des Tables que nous ferons connaître, et le volume de l'air est égal à celui du tube à T° ou à $\frac{P}{D}(1+kT)$. En ramenant ce volume à zéro, c'est-à-dire en le divisant par $(1+\alpha T)$ et le multipliant par H, on a le premier membre de l'équation (1), qui doit être constant,

$$\frac{P}{D}\,\frac{1+kT}{1+\alpha T}\,H.$$

III. Il faut ensuite porter ce gaz à la température de zéro, ce qui se fait dans l'appareil dessiné (*fig.* 32). Il repose sur une base métallique d'où s'élèvent trois colonnes carrées C, C; elles soutiennent un plateau circulaire à rebord, percé d'un trou en son milieu et muni d'un tube de déversement D. Ce plateau donne appui lui-même à deux tiges verticales reliées à leur sommet par une traverse EE. Aussitôt que le tube thermométrique est refroidi, on le transporte dans ce nouvel appareil,

on engage sa tige dans le trou du milieu où on le maintient avec les deux moitiés d'un bouchon percé; on le place verticalement, le réservoir A en haut et la tige B en bas; enfin, pour le fixer invariablement, on le serre en A par une vis à extrémité concave que l'on abaisse, et on le cale au-dessus du plateau par trois tiges inclinées F qui sont terminées par des têtes de vis mobiles. Ce genre de support ne permet ni mouvements verticaux ni déplacements latéraux.

Fig. 32.



Au-dessous du plateau descend verticalement d'abord, puis se recourbe à angle droit, la tige B du vase thermométrique dont on a fermé l'extrémité. Vis-à-vis de cette extrémité, on voit une petite cuiller en fer G, qui est remplie de cire molle, qui se règle par des supports mobiles et peut glisser le long d'une coulisse horizontale; quand on fera avancer cette cuiller, elle rencontrera la pointe, qui alors pénétrera dans la cire molle et s'y fixera.

Les choses étant ainsi disposées, on place tout ce système au-dessus et autour d'un vase plein de mercure dans lequel plongent et la cuiller et le tube BG. Alors, avec des pinces de fer, on casse la pointe G, et le mercure remonte aussitôt dans la tige et jusque dans le réservoir A, puisque l'air y est refroidi. On couvre ensuite le plateau d'un manchon de verre EE que l'on remplit de glace, et, après quelques minutes d'attente, le gaz ayant pris la température de zéro, on fait avancer la cuiller vers la pointe G qui se ferme dans la cire molle où on la laisse. Dans cette nouvelle phase de l'expérience, la

même quantité d'air est encore contenue dans le vase AB; mais elle y est à zéro sous une pression et avec un volume moindres que précédemment, et il faut mesurer ce volume et cette pression. On peut d'ailleurs enlever la glace et le manchon qui la contenait; car, la pointe demeurant bouchée, l'air se réchauffe sans que pour cela son volume augmente et que le mercure descende.

Pour que l'on puisse aisément mesurer la pression, l'appareil est muni d'une vis à deux pointes H que l'on fait affleurer sur le niveau extérieur du mercure et qui permet de relever au cathétomètre la hauteur totale h du mercure soulevé dans le tube. Si H′ est à ce moment la hauteur barométrique, $H' - h$ est la pression de l'air à zéro. Pour avoir le volume de cet air, on commence par éloigner la cuiller avec précaution, et, comme une petite quantité de cire a pénétré dans la pointe et qu'elle la maintient bouchée, on peut sans danger enlever le tube. En le portant dans la balance, on trouve le poids p du mercure rentré; $\frac{P-p}{D}$ représente le volume occupé à zéro par l'air sous la pression $H' - h$, et le produit $\frac{P-p}{D}(H' - h)$, qui doit être constant, est le deuxième membre de l'équation (1); en l'égalant au premier, que nous avons trouvé précédemment, on détermine α par la relation

$$\frac{P}{D}\,\frac{1+kT}{1+\alpha T}\,H = \frac{P-p}{D}\,(H' - h).$$

Quatorze mesures très concordantes entre elles ont donné à Regnault le nombre 0,36623; il ne s'en est point contenté. Il y a toujours, en effet, des causes d'erreurs inconnues, même dans les expériences les plus soignées, et il est utile de modifier les appareils, afin de changer le sens et l'étendue de ces erreurs; car si, malgré cette modification des instruments, les résultats restent constants, il est probable que les inexactitudes soupçonnées sont négligeables. Regnault changea donc le tube à air; il lui donna une capacité beaucoup plus considérable et lui adapta une tige très longue. De cette façon, quand l'air se contractait par le refroidissement, le mercure s'élevait très

haut dans la tige et le gaz avait, à zéro et à 100°, des volumes sensiblement égaux, mais des pressions très différentes. Néanmoins le coefficient fut trouvé égal à 0,36633, c'est-à-dire qu'il fut sensiblement égal au précédent.

On remarquera que ces deux nombres sont plus forts que celui de Rudberg. Regnault explique cette différence par une observation qui avait échappé à Rudberg. Au moment où l'on casse sous le mercure la pointe effilée du tube, une certaine quantité d'air provenant de la gaine gazeuse qui enveloppe l'extérieur de ce tube pénètre à l'intérieur par un effet de succion et souvent divise la colonne de mercure en parties discontinues. On conçoit qu'après cette rentrée anormale le volume à zéro devient trop considérable et que la dilatation calculée se trouve trop faible. Regnault évita cette cause d'erreur en entourant le tube d'un anneau de laiton amalgamé, qui était mouillé par le mercure, ou en couvrant la surface extérieure de ce liquide avec une couche d'acide sulfurique.

DEUXIÈME MÉTHODE : DILATATION SOUS VOLUME CONSTANT. — Cet élément a été étudié par Rudberg, Magnus et Regnault. Le pyromètre à air de Rudberg a été perfectionné par ces deux derniers expérimentateurs et employé par eux sous deux formes un peu différentes ([1]).

L'appareil de Regnault, tel que l'École Polytechnique le possède, se compose de deux parties distinctes : une chaudière et un manomètre (*fig.* 33).

La chaudière A est un vase de laiton dans lequel on met de l'eau ou de la glace : elle se ferme par un couvercle muni d'un tube pour donner issue à la vapeur; elle est supportée par un pied de fonte le long duquel elle peut être élevée ou abaissée et fixée par une vis K; elle peut se mouvoir en outre dans

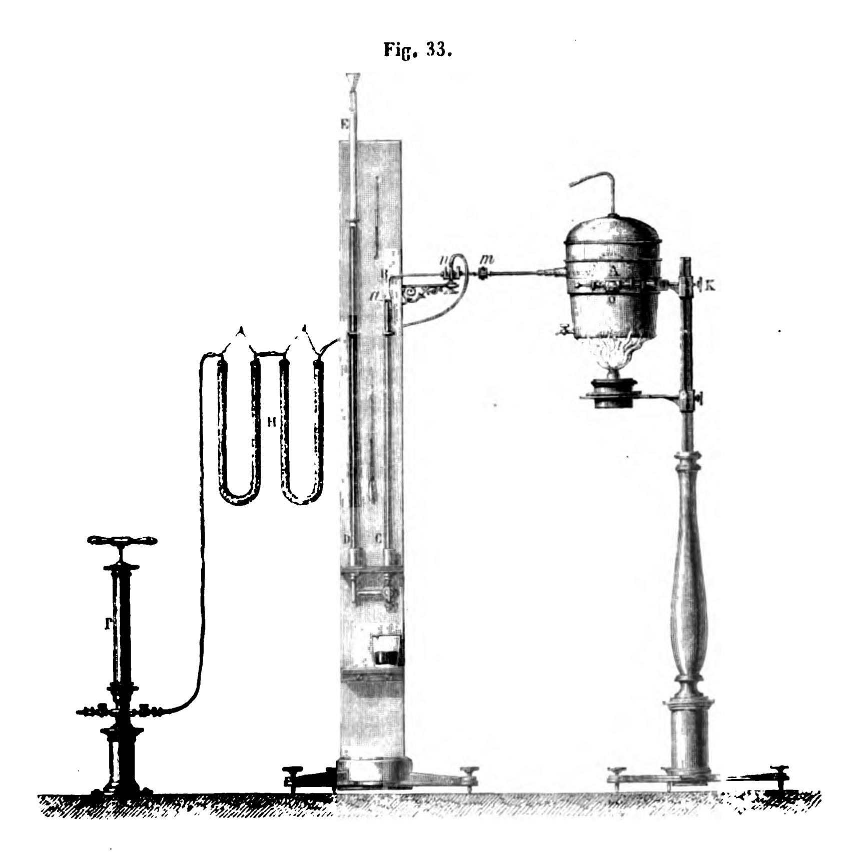
---

([1]) L'appareil employé par Magnus ne diffère de celui de Regnault que par le procédé employé pour maintenir constant le volume de l'air.

La tige recourbée du pyromètre porte un trait de repère et vient s'engager dans une cuvette analogue à celle du baromètre de Fortin, et dans laquelle s'engage aussi la branche ouverte du tube manométrique. On maintient le volume de l'air constant dans le pyromètre en refoulant du mercure dans les deux tubes au moyen de la vis de fond dont la cuvette est munie

une coulisse horizontale O, ce qui permet de la faire avancer ou reculer et de l'amener à la position qu'il convient de lui donner; enfin elle est chauffée par une grosse lampe à alcool qui est supportée par le même pied, que l'on peut également

Fig. 33.



faire monter ou descendre et qui sert à mettre l'eau en ébullition.

Le manomètre est disposé comme celui du voluménomètre que nous avons déjà décrit (t. I). Il est constitué par deux tubes de verre égaux en diamètre : l'un DE droit, vertical et ouvert; l'autre BC, terminé à son sommet par un tube B*n* horizontal et fin; tous deux mastiqués à leur partie inférieure

dans une pièce en fer munie d'un robinet à trois voies. On pourra, par conséquent, ou faire communiquer les deux branches entre elles, ou fermer le conduit qui les réunit, ou faire écouler le mercure de l'une et de l'autre, suivant la position qu'on donnera au robinet. On a eu soin de dessécher parfaitement ce manomètre en mastiquant les tubes après les avoir chauffés et en les remplissant aussitôt après avec du mercure sec et encore chaud. Je supposerai dans ce qui va suivre que le mercure affleure dans la branche BC à un repère *a* marqué à son sommet.

Voici maintenant comment les expériences sont conduites. On prend pour réservoir de gaz un ballon A de $\frac{3}{4}$ de litre environ; on soude à son col un tube cylindrique étroit, et l'on commence par exécuter avec cet appareil les opérations du thermomètre à poids, ce qui fait connaître sa capacité à zéro V et le coefficient k de sa dilatation. Ensuite on le place en A au centre de la chaudière, en faisant passer sa tige par une tubulure horizontale et l'y fixant par un bouchon. Puis on dispose le manomètre vis-à-vis de la chaudière, et, grâce aux pièces qui permettent de déplacer celle-ci, on amène la tige Am précisément dans le prolongement de nB. On réunit enfin ces deux tubes par un robinet ou mieux par un simple tube à trois voies mastiqué avec soin, dont la troisième tubulure communique avec des tubes à dessiccation H, et par leur intermédiaire avec une pompe à main P.

On dessèche le ballon par le procédé qui a été précédemment employé, c'est-à-dire qu'après avoir fait bouillir l'eau dans la chaudière et fermé la branche BC par le robinet inférieur, afin d'immobiliser la colonne de mercure, on enlève l'air humide pour le remplacer par de l'air sec. Après avoir répété l'opération un grand nombre de fois, on refroidit le ballon, d'abord en le couvrant d'eau, ensuite en l'entourant de glace; et, quand il est arrivé à la température de zéro, on ferme avec du mastic, ou en tournant le robinet n, la communication qui existait entre l'appareil et les tubes à dessiccation. On note à ce moment la hauteur barométrique H.

L'air que l'on vient d'emprisonner ainsi est à la pression H; il se compose de deux parties: la première est contenue dans

le ballon, son volume est V et sa température zéro; la deuxième remplit l'espace compris entre la paroi de la chaudière et le manomètre jusqu'en a. On a jaugé séparément chacun des tubes qui composent cet espace, et, comme il est extrêmement petit, n'étant guère que la millième partie de la capacité totale, on peut admettre qu'il est constant, égal à v, et qu'il a en tous ses points la température t de l'atmosphère; la pression à laquelle il serait soumis à zéro, son volume demeurant constant, serait $\frac{H}{1+\alpha_2 t}$.

Pour passer à la seconde phase de l'expérience, il suffit de porter de nouveau l'eau de la chaudière à l'ébullition. L'air se dilatant fait baisser le mercure au-dessous de a; mais on ramène le niveau à ce repère en ajoutant du mercure dans la branche ouverte, et, quand l'état stationnaire est établi, on mesure au cathétomètre le différence h des niveaux dans le manomètre et la hauteur barométrique H'. Alors la pression de l'air est $H'+h$, et la température T d'ébullition de l'eau sous la pression H' est donnée par les Tables. La portion d'air contenue dans le ballon occupe maintenant à T° un volume $V(1+kT)$, très peu différent de V. Si on le refroidissait à volume constant, sa pression deviendrait $\frac{H'+h}{1+\alpha_2 T}$ et l'air qui occupe le volume v acquerrait de même la pression $\frac{H'+h}{1+\alpha_2 t'}$, t' étant la température de l'atmosphère. On a donc, en appliquant à zéro la loi de Mariotte et la loi du mélange des gaz,

$$\left(V+\frac{v}{1+\alpha_2 t}\right)H=\left[\frac{V(1+kT)}{1+\alpha_2 T}+\frac{v}{1+\alpha_2 t'}\right](H'+h).$$

Pour déterminer α_2, on remplace α_2 par la valeur α obtenue dans la méthode précédente, dans les termes très petits $\frac{v}{1+\alpha_2 t}$ et $\frac{v}{1+\alpha_2 t'}$, ce qui est parfaitement légitime, et l'on tire de la formule $1+\alpha_2 T$ et enfin α_2. On peut d'ailleurs, si on le désire, porter ensuite cette valeur de α_2 dans les termes correctifs et tirer de l'équation une deuxième, puis une troisième va-

leur de α_2, jusqu'à ce que, en continuant encore, les valeurs obtenues ne changent plus. C'est la méthode dite des *approximations successives*. Regnault a trouvé par cette nouvelle série d'expériences le nombre 0,36645.

En rapprochant maintenant les nombres 0,36623, 0,36633, 0,36645, qui ont été fournis par les trois séries d'expériences précédentes, on voit qu'ils ne diffèrent pas sensiblement entre eux; et si l'on se rappelle les précautions dont s'est entouré Regnault et la diversité des méthodes qu'il a suivies, on demeurera convaincu que le nombre moyen 0,3663 doit être substitué au nombre 0,375 qui avait été obtenu par un procédé imparfait et sur de l'air incomplètement desséché. Nous voilà donc déjà conduits à abandonner l'un des résultats qu'avait établis Gay-Lussac.

TROISIÈME MÉTHODE : DILATATION SOUS PRESSION CONSTANTE. — Nous arrivons enfin à l'étude de la dilatation sous pression constante, à laquelle se rapportaient les expériences de Gay-Lussac. Regnault est le seul expérimentateur qui ait étudié ce sujet avec toute la précision désirable.

Nous emploierons encore le même appareil manométrique : nous préparerons le ballon comme précédemment; nous mesurerons de la même manière les données de l'expérience à zéro, et nous aurons, pour volume à zéro de l'air du ballon, V et pour volume de l'air du tube, $\frac{v}{1+\alpha_1 t}$, le tout sous la pression H.

Mais, quand nous chaufferons l'air dans l'eau bouillante, nous laisserons le niveau baisser librement, au lieu de le ramener au repère constant, et nous laisserons écouler du mercure jusqu'à ramener l'égalité de niveau dans les deux branches du manomètre. L'air conservera ainsi la pression atmosphérique qui est sensiblement constante, et son volume s'agrandira de l'espace que le mercure abandonne, espace qu'il est facile de jauger ([1]). Ramenant encore tous les volumes à zéro,

---

([1]) On peut reprocher à ce mode d'expérimentation qu'une très notable partie du gaz étudié échappe à l'élévation de température, ce qui nécessite l'emploi d'un terme correctif de valeur considérable. M. Mendeleeff a cherché à éviter cet inconvénient (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXII,

puis, appliquant à cette température les lois de Mariotte et du mélange des gaz, on obtient l'équation

$$\left(V + \frac{v}{1+\alpha_1 t}\right)H = \left(V\frac{1+kT}{1+\alpha_1 T} + \frac{v'}{1+\alpha_1 t'}\right)H';$$

elle diffère de la précédente en ce que h est égal à zéro et que v' remplace v dans le second membre; v' représente d'ailleurs le volume compris entre la paroi de la chaudière et le sommet du mercure dans la deuxième période de l'expérience. On voit que cette fois tout l'effet de la dilatation est de transporter de l'air dans le manomètre, et que tout l'effort de l'observateur consiste à mesurer avec le plus grand soin v' et t'. Or, comme avec le manomètre précédent les températures que l'on mesurait dans l'air étaient variables et ne pouvaient se déterminer avec précision, on remplace cet instrument par un autre qui est représenté (*fig.* 34). Il est maintenu dans un vase de tôle galvanisée plein d'eau, dont la face antérieure est fermée par une glace; on agite cette eau, on en mesure la température t', qui demeure constante, et l'on a jaugé à l'avance le tube BC, ce qui permet de mesurer le volume v' (¹). Regnault a trouvé par cette méthode le nombre 0,36706.

---

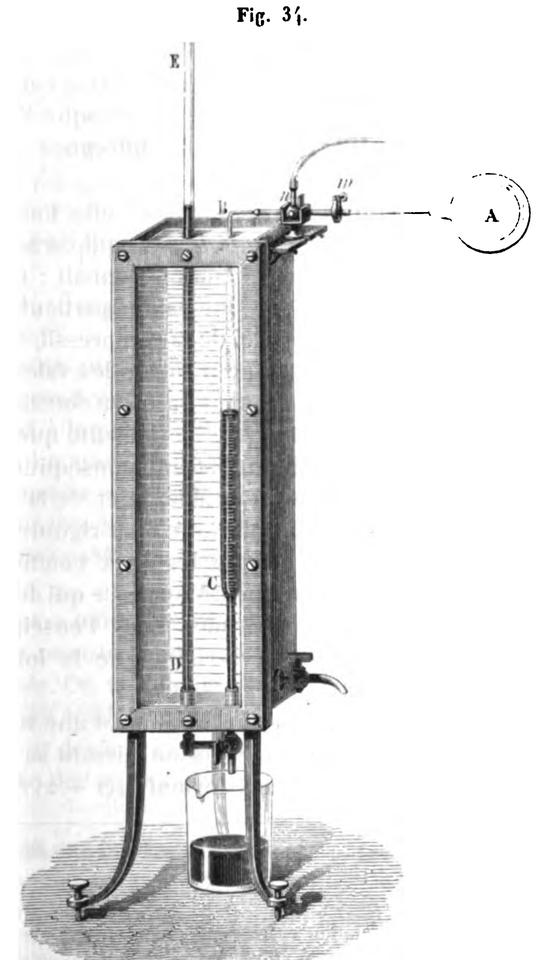
p. 450; 1876), en opérant à peu près de la manière suivante. Le récipient à air est muni par le bas d'un tube en U, dans lequel on peut introduire du mercure. Le gaz étant echauffé à 100°, on amène le niveau du mercure dans ce tube en regard d'un trait de repère placé le plus près possible de l'endroit où le tube sort du bain de vapeur. On entoure ensuite le vase de glace; la pression de l'air qu'il contient diminue, mais on la ramène à sa valeur initiale en ajoutant du mercure par le tube en U. La diminution de volume de l'air sous pression constante est mesurée par la quantité de mercure introduite et que l'on peut faire écouler jusqu'au trait de repère, à l'aide d'un robinet à trois voies, dont est muni le tube en U.

MM. Mendeleeff et Kaiander ont ainsi trouvé $\alpha_1 = 0,0036843$ pour des valeurs de H comprises entre $749^{mm},7$ et $767^{mm},4$. Ce nombre est très notablement supérieur à celui qu'avait trouvé Regnault, ce qui peut inspirer quelques doutes relativement à l'exactitude des expériences de M. Mendeleeff.

(¹) On peut calculer α_1 par la méthode des approximations successives, ainsi que nous l'avons fait pour α_2 : mais il est plus exact, à cause de la grandeur du terme en v', de résoudre l'équation en la considérant comme du second degré et de ne remplacer α_1 par une valeur approximative que dans le terme en v.

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS. — Ce résultat exprime la dilatation quand le volume du gaz augmente librement sans

Fig. 34.



que sa pression change. C'est la dilatation vraie, *à pression constante et à volume variable*, et l'on voit qu'elle est plus grande que la dilatation à volume constant. Il n'est pas possible de penser qu'une différence aussi considérable doive être

attribuée aux erreurs d'observation; car les deux modes d'opération sont presque les mêmes, et l'appareil n'a point changé. Il est même possible de faire à la fois les deux mesures en ramenant d'abord au repère a le volume échauffé et en diminuant ensuite la pression jusqu'à la rendre égale à celle de l'atmosphère. Les erreurs que l'on peut commettre dans cette double mesure sont évidemment les mêmes; et, puisque l'on n'obtient pas le même nombre, c'est que la différence des deux coefficients est réelle.

On s'explique, et l'on aurait pu prévoir cette inégalité des deux dilatations. La fonction $F(v, p, t) = 0$, qui caractérise un gaz, est complètement définie, quand on connaît : 1° la relation qui existe entre v et p pour une valeur particulière de t, par exemple $t = 0$, c'est-à-dire la loi de la compressibilité du gaz à zéro; 2° la relation entre v et t pour toutes les valeurs de p, c'est-à-dire la loi de la dilatation sous pression constante pour toutes les valeurs de la pression ([1]). Il en résulte que la loi de la dilatation sous volume constant est une conséquence de la loi de la dilatation sous pression constante et de la loi de la compressibilité ([2]). Si la loi de Mariotte était rigoureusement vraie, nous avons déjà reconnu que les deux coefficients de dilatation du gaz seraient identiques. Voyons ce qui doit arriver quand on admet, comme l'expérience nous l'enseigne, que les gaz se compriment plus que ne l'indique la loi de Mariotte.

Soient v_0 et p_0 le volume et la pression d'une masse gazeuse à 0°. On peut l'échauffer à $t°$ soit en laissant sa pression p_0 constante, et alors son volume devient $v_0(1 + \alpha_1 t)$, soit en

---

([1]) On peut, si l'on veut, considérer v, p et t comme des coordonnées courantes. Alors l'équation

$$F(v, p, t) = 0$$

représente une surface. La relation entre v et p pour $t = 0$ donne l'équation d'une section plane de cette surface (directrice); et la relation entre v et t pour chaque valeur particulière de p, l'équation d'une deuxième section plane (génératrice) qui, glissant sur la premiere, engendre la surface, laquelle se trouve ainsi complètement déterminée.

([2]) *Voir*, dans la deuxième Partie de la *Chaleur*, la relation générale entre les coefficients de dilatation à volume constant, à pression constante, et le coefficient de compressibilité.

laissant son volume v_0 constant, et alors sa pression devient $p_0(1+\alpha_2 t)$. De deux choses l'une : ou bien la température t est assez élevée pour que la loi de Mariotte soit rigoureusement applicable, et alors

$$v_0(1+\alpha_1 t)p_0 = v_0(1+\alpha_2 t)p_0, \quad \alpha_1 = \alpha_2;$$

ou bien la loi de Mariotte est encore inexacte à t^o, et alors, pour tous les gaz autres que l'hydrogène, le gaz se comprime plus que ne l'indique la loi : à la plus forte pression $H_0(1+\alpha_2 t)$ correspond le plus petit produit

$$v_0(1+\alpha_1 t)p_0 > p_0(1+\alpha_2 t)v_0, \quad \alpha_1 > \alpha_2,$$

d'où il résulte que α_1, le coefficient à pression constante, doit être plus grand que α_2, le coefficient à pression variable correspondant à la même valeur p_0 de la pression à 0°, et c'est justement ce que l'expérience vient de nous apprendre. On doit en conclure que la loi de Mariotte n'est pas rigoureusement applicable à l'air à 100°. On peut maintenant prévoir que, plus un gaz liquéfiable s'éloignera de la loi de Mariotte, plus α_1 différera de α_2, et que l'hydrogène, qui s'en écarte en sens inverse, devra offrir des résultats opposés, c'est-à-dire que la dilatation à pression constante devra être plus petite qu'à pression variable. On voit combien se complique déjà une question que l'on était habitué à considérer comme élémentaire. Nous allons la voir devenir moins simple encore en suivant Regnault dans l'étude des autres gaz.

DILATATION DES DIFFÉRENTS GAZ (¹). — Les divers gaz qui ont été examinés ont été purifiés avec un soin particulier. On les introduisait dans l'appareil à manomètre, et les observations ne différaient en rien de celles qui ont été faites sur l'air. Nous n'avons donc qu'à résumer les résultats :

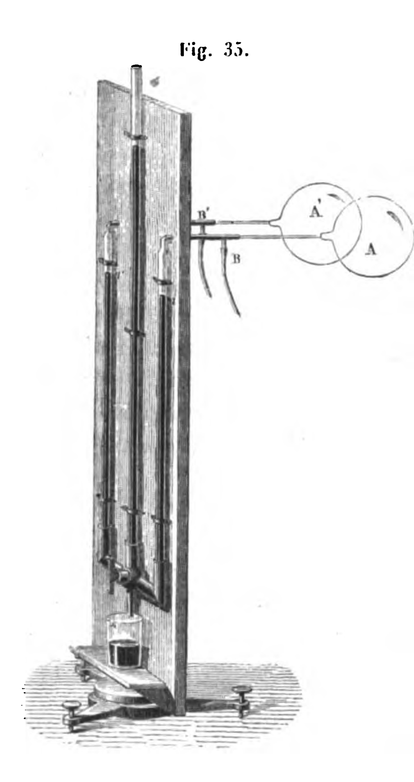
(¹) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 74 et 172, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXI.

Dilatation entre 0° et 100°.

	Sous volume constant.	Sous la pression constante d'une atmosphère.
Hydrogène	0,3667	0,3661
Air.....................	0,3665	0,3670
Azote....................	0,3668	»
Oxyde de carbone.........	0,3667	0,3669
Acide carbonique.........	0,3688	0,3710
Protoxyde d'azote	0,3676	0,3719
Acide sulfureux...........	0,3845	0,3903
Cyanogène	0,3829	0,3877

Nous ferons remarquer d'abord que ces résultats vérifient les prévisions que nous venons de formuler, c'est-à-dire qu'il faut distinguer deux coefficients de dilatation, l'un à volume constant, l'autre à pression constante, que pour tous les gaz très compressibles le premier est plus petit que le second, et que l'inverse se présente pour l'hydrogène, qui se comprime moins que la loi de Mariotte ne l'indique.

Fig. 35.



Mais le Tableau précédent met en évidence un fait encore plus important : c'est que la dilatation des divers gaz est inégale et d'autant plus considérable que leur compressibilité est plus grande. Il faut donc renoncer à la loi de dilatation égale comme on a déjà renoncé au nombre 0,375 établi par Gay-Lussac. Ce point était trop important

pour que Regnault n'ait pas cherché à le mettre en évidence par une expérience directe. Il prit deux ballons A et A', de capacités V et V', aussi égales que possible; il les plaça dans une même chaudière et les fit communiquer tous deux avec les branches fermées d'un double manomètre (*fig.* 35). Ces branches se rendaient dans un même réservoir en fer et communiquaient avec un seul tube ouvert, destiné à mesurer la pression. Supposons qu'on ait d'abord chargé ces deux ballons avec de l'air à zéro et que le mercure soit réglé à deux repères *a* et *a'* placés au même niveau. Quand on chauffera à T°, il faudra, pour ramener le mercure aux mêmes repères, établir entre les deux branches une différence de h pour le premier ballon et h' pour le second. On aura les deux équations

$$\left(V+\frac{v}{1+\alpha_2 t}\right)H=\left[\frac{V(1+kT)}{1+\alpha_2 T}+\frac{v}{1+\alpha_2 t'}\right](H'+h),$$
$$\left(V'+\frac{v'}{1+\alpha_2 t}\right)H=\left[\frac{V'(1+kT)}{1+\alpha_2 T}+\frac{v'}{1+\alpha_2 t'}\right](H'+h');$$

ce qu'on peut écrire

$$\left(\frac{V}{v}+\frac{1}{1+\alpha_2 t}\right)H=\left(\frac{V}{v}\,\frac{1+kT}{1+\alpha_2 T}+\frac{1}{1+\alpha_2 t'}\right)(H'+h'),$$
$$\left(\frac{V'}{v'}+\frac{1}{1+\alpha_2 t}\right)H=\left(\frac{V'}{v'}\,\frac{1+kT}{1+\alpha_2 T}+\frac{1}{1+\alpha_2 t'}\right)(H'+h').$$

Il est clair que, si les repères ont été choisis de telle sorte que $\frac{V}{v}=\frac{V'}{v'}$, la hauteur h sera égale à h', et qu'on ramènera à la fois les deux niveaux aux deux repères avec un même excès de pression $h=h'$. On détermina dès lors les repères par cette condition, puis on fit l'expérience et l'on vit qu'en effet les deux niveaux revenaient en même temps en *a* et en *a'*. Les choses étant ainsi réglées, on conserva de l'air dans l'un des ballons, mais on chargea l'autre avec de l'acide sulfureux, et l'on trouva que la pression nécessaire pour faire remonter le mercure en *a* dans l'air était moindre que celle qui le ramenait en *a'* dans l'acide sulfureux. Cette expérience différentielle prouve sans

contestation possible que l'air est moins dilatable que l'acide sulfureux.

Dilatation sous des pressions différentes [1]. — Après ces expériences il ne restait plus rien des lois autrefois admises, si ce n'est celle que l'on doit à Davy. Il fallait donc savoir si elle est exacte ou non, c'est-à-dire chercher si les dilatations des gaz sont indépendantes de leur pression. Cela n'était plus probable, et nous allons voir que cela n'est pas vrai. Pour le démontrer, Regnault continua de suivre la deuxième et la troisième méthode; seulement il employait des manomètres plus élevés et il enfermait le gaz dans le réservoir sous des pressions plus hautes ou plus basses que celle de l'atmosphère. Il mesura la dilatation à volume et à pression constants, et voici les résultats qu'il a trouvés :

Dilatation à volume constant

Air.			Acide carbonique.		
Pressions à zéro.	Pressions à 100°.	100 α_1.	Pressions à zéro.	Pressions à 100°.	100 α_1.
mm	mm		mm	mm	
109,72	149,31	0,36482	758,47	1034,54	0,36856
174,36	237,17	0,36513	901,09	1230,37	0,36943
266,06	395,07	0,36542	1742,93	2387,72	0,37523
374,67	510,35	0,36587	3589,07	4759,03	0,38598
375,23	510,95	0,36572			
760,00	"	0,36650			
1678,40	2286,09	0,36760			
1692,53	2306,23	0,36800			
2144,18	2924,04	0,36894			
3655,66	4992,09	0,37091			

(1) *Mémoires de l'Académie*, t. XXI, et *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 96.

Dilatation à pression constante.

HYDROGÈNE.	AIR.	ACIDE CARBONIQUE.	ACIDE SULFUREUX.
mm 760... 0,36613	mm 760... 0,36706	mm 760... 0,37099	mm 760... 0,3903
2545... 0,36616	2525... 0.36944	2520... 0,38455	980... 0,3980
	2620... 0,36964		

On voit par le premier de ces tableaux que l'air a été l'objet d'expériences très étendues. On a mesuré sa dilatation à volume constant, à des pressions initiales comprises entre 109 et 3655^{mm}, et le coefficient a varié de 0,36482 à 0,37091, en prenant la valeur connue 0,36650 à 760^{mm}. On peut donc dire que la dilatation de ce gaz augmente ou diminue en même temps que la pression. L'acide carbonique se comporte de la même manière et présente des variations encore plus grandes.

Regnault a mesuré ensuite la dilatation vraie à volume variable, sous des pressions constantes de plus en plus élevées. Le deuxième Tableau montre qu'elle n'a pas varié pour l'hydrogène, mais qu'elle a augmenté sensiblement pour l'air, beaucoup pour l'acide carbonique et très rapidement pour l'acide sulfureux, c'est-à-dire d'autant plus que les gaz considérés s'éloignent davantage d'obéir à la loi de Mariotte à la température ordinaire. Il est aisé de reconnaître qu'il en doit être ainsi, si tous ces gaz obéissent à la loi de Mariotte et à la loi de Gay-Lussac, à une température suffisamment élevée.

En résumé, il est probable que, si tous les gaz suivaient la loi de Mariotte, ils auraient une dilatation commune, égale à peu près à celle de l'hydrogène et indépendante de leur pression; mais, comme leur compressibilité est, en général, plus rapide, variable avec leur nature et décroissante quand la température augmente, ils possèdent une dilatation inégale, d'autant plus grande qu'ils sont plus compressibles, qui croît avec la pression, et l'on est obligé de distinguer deux coefficients, l'un à volume constant, l'autre à pression constante, chacun d'eux étant une fonction de la pression initiale. On a pu remarquer

toutefois que les différences entre les diverses dilatations sont très faibles, et l'on pourra, dans les applications, conserver l'usage de la loi de Mariotte et continuer l'emploi de la formule générale de dilatation que nous avons fait connaître, à la condition d'y remplacer le coefficient α par la valeur qui convient à chaque gaz et aux conditions moyennes dans lesquelles il se trouve placé.

CHAPITRE V.

DE LA MESURE DES TEMPÉRATURES.

Évaluation des températures au moyen de la dilatation d'un corps quelconque. — Choix du thermomètre à air. — Comparaison des thermomètres à gaz entre eux. — Comparaison des thermomètres à air et à mercure. — Mesure des hautes températures. — Mesure des basses températures. — Thermomètres différentiels. — Thermomètres à maximum et minimum. — Thermomètres enregistreurs. — Thermomètres métalliques. — Pyromètres.

ÉVALUATION DES TEMPÉRATURES AU MOYEN DE LA DILATATION D'UN CORPS QUELCONQUE. — Jusqu'ici nous avons supposé qu'on employait pour définir les températures, soit un thermomètre à air, soit un thermomètre à mercure comparé au thermomètre à air, mais nous n'avons donné aucune raison pour justifier notre choix. C'est ce que nous allons essayer de faire, après avoir résumé d'abord les principales conséquences des études précédentes :

1° Tous les corps se dilatent. Nous sommes convenus de mesurer le degré d'échauffement ou la température par la dilatation.

2° Nous avons pris comme points de repère conventionnels deux températures fixes : l'une, celle de la glace fondante, que nous avons désignée par zéro ; l'autre de l'eau bouillante, que nous avons appelée 100°.

3° La dilatation d'un thermomètre quelconque étant Δ_{100} entre zéro et 100°, et son cofficient moyen étant $\frac{\Delta_{100}}{100} = k$, on convient de dire que la température t est

$$1, \quad 2, \quad 3, \quad \ldots, \quad t^{\circ},$$

quand la dilatation est

$$k,\quad 2k,\quad 3k,\quad \ldots,\quad kt.$$

En général, on peut écrire

$$t = \frac{\Delta}{k},$$

ce qui veut dire que la température est mesurée par la dilatation observée du thermomètre rapportée à une unité convenue, le coefficient moyen de dilatation entre zéro et 100°.

4° On peut construire un thermomètre avec une substance quelconque : il suffit de le disposer de manière à mesurer la dilatation et de le graduer comme on vient de le dire ; la température qu'il marquera sera toujours égale au quotient de la dilatation par le coefficient moyen. Supposons qu'on ait adopté le thermomètre à air.

5° La dilatation des divers corps solides ou liquides à des températures marquées par le thermomètre à air s'exprime en général par une formule

$$\Delta_1 = at + bt^2 + ct^3 + \ldots,$$

dans laquelle on peut remplacer t par sa valeur $\frac{\Delta}{k}$, ce qui donne

$$\Delta_1 = a\frac{\Delta}{k} + b\left(\frac{\Delta}{k}\right)^2 + c\left(\frac{\Delta}{k}\right)^3 + \ldots.$$

Quand on a *mesuré* la dilatation Δ_1 d'un corps, on n'a donc fait rien autre chose que de la *comparer* à la dilatation Δ de l'air placé dans les mêmes conditions d'échauffement, et la formule précédente prouve que Δ et Δ_1 ne sont pas proportionnels. On a trouvé de plus que chaque substance satisfait à une formule et à une loi particulière de dilatation.

6° Si l'on construit un thermomètre avec un quelconque des corps étudiés, la température t_1 qu'il donne est exprimée par $\frac{\Delta_1}{k_1}$, et l'on aura

$$t_1 = \frac{\Delta_1}{k_1} = \frac{a}{k_1}t + \frac{b}{k_1}t^2 + \frac{c}{k_1}t^3 + \ldots,$$

sce qui montre que, placés dans la même enceinte, tous le

thermomètres formés de substances différentes donneront des températures inégales, excepté aux points fixes zéro et 100. Il faut savoir maintenant quel est celui qui mérite la préférence.

La question de choisir et de graduer les thermomètres est une de celles qui ont le plus occupé les physiciens depuis Drebbel et les académiciens de Florence. Il serait sans intérêt comme sans utilité de reproduire ici les discussions surannées auxquelles elle a donné lieu. Ce n'est qu'à partir de Dulong et Petit qu'elle fut rationnellement discutée, et c'est à partir de cette époque que nous en suivrons les progrès.

Dulong et Petit (1) se sont demandé si le long usage qu'on en a fait justifie suffisamment l'emploi du thermomètre ordinaire, et s'il n'y a point quelque raison théorique pour préférer une autre substance au mercure. Voici comment ils ont raisonné.

Quelle que soit la nature de la chaleur, on conçoit qu'elle s'accumule dans les corps en des proportions plus ou moins considérables et qui peuvent être mesurées. Ainsi 1^{gr} de charbon brûlé dans l'oxygène développe une certaine quantité de chaleur qui peut s'accumuler dans un corps; $\frac{1}{2}$ gramme en donne moitié moins et $\frac{1}{4}$ de gramme en produit le quart. En général, des quantités de chaleur peuvent être inégales et se comparer entre elles, comme toutes les grandeurs, par des procédés qui nous occuperont dans la suite et dont il suffit pour le moment de concevoir la possibilité. Cela posé, la quantité de chaleur absorbée par un thermomètre qui s'échauffe est un phénomène corrélatif de la dilatation ; mais il n'y a, *a priori*, aucune raison de supposer qu'à des dilatations égales correspondent des quantités de chaleur absorbée égales elles-mêmes. C'est à l'expérience qu'il faut demander ce qui en est, et c'est ce qu'ont fait Dulong et Petit. Ils ont mesuré, d'une part, les dilatations de plusieurs corps, depuis zéro jusqu'à 100 et depuis zéro jusqu'à 300°, et d'autre part les quantités de chaleur qu'absorbent des poids égaux de ces substances, en passant aussi de zéro à 100 et de zéro à 300; ils ont trouvé que les dilatations n'étaient pas proportionnelles aux chaleurs absorbées. Nous

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 240 et suiv.; 1816.



rapportons leurs résultats dans le Tableau suivant. Pour chaque substance, la première colonne donne la fraction Δ du volume à zéro dont le corps se dilate; la seconde la chaleur Q absorbée par kilogramme du corps, et la troisième le rapport $\frac{\Delta}{Q}$ qui devrait être constant si la proportionnalité avait lieu.

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	VERRE.			FER.			CUIVRE.		
	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.
100	$\frac{100}{38700}$	100 (0,177)	6850,0	$\frac{100}{28200}$	100(0,1098	3096,4	$\frac{100}{19400}$	100(0,0949)	1841,1
300	$\frac{300}{32900}$	300 (0,190)	6251,0	$\frac{300}{22700}$	300(0,1218)	2764,8	$\frac{300}{17700}$	300(0,1013)	1793,0

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	PLATINE.			MERCURE.		
	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.	Dilatation.	Chaleur absorbée.	Rapport.
100	$\frac{100}{37700}$	100(0,0855)	1338,4	$\frac{100}{5550}$	100(0,0330)	183,15
300	$\frac{300}{36300}$	300(0,0355)	1288,6	$\frac{300}{5300}$	300(0,0350)	174,90

On voit donc que la chaleur absorbée est loin d'être proportionnelle à la dilatation, et s'il est permis d'étendre à toutes les substances les résultats des expériences précédentes, on peut dire qu'il existe entre la dilatation et la chaleur absorbée une relation compliquée et tout à fait inconnue, et que, si l'on forme des thermomètres avec des corps quelconques, leur dilatation mesure conventionnellement la température sans indiquer en aucune façon la chaleur qu'ils absorbent. Les indications thermométriques sont donc entièrement empiriques et n'ont en général aucune signification théorique.

Cependant, si l'on pouvait trouver quelques substances exceptionnelles qui satisfissent à la condition de se dilater proportionnellement à la quantité de chaleur qu'elles reçoivent, ce seraient elles qu'il faudrait choisir pour le thermomètre, puisque

la température marquée par cet instrument mesurerait en même temps la chaleur qu'il absorbe et qu'il aurait ainsi une raison d'être théorique dont les autres sont dépourvus. Or, à l'époque où Dulong et Petit faisaient ces recherches, ils admettaient et croyaient avoir démontré que les gaz se dilatent et se compriment également, quelle que soit leur nature ou leur pression; ils en concluaient tout naturellement que leur dilatation est uniquement causée par la chaleur et que la force attractive de leurs molécules est nulle. De là à admettre une loi de proportionnalité entre la chaleur et la dilatation des gaz, il n'y avait qu'un pas, et, bien qu'ils ne l'aient pas explicitement franchi, ils regardaient cette proportionnalité comme très probable. Partant de cette pensée, ils admirent qu'il était plus simple d'exprimer les températures par la dilatation de l'air, attendu que toutes les lois doivent être fonction des quantités de chaleur ou de la dilatation des gaz qui leur est proportionnelle. C'est pour cette raison théorique qu'ils ont adopté le thermomètre à air.

Ils font remarquer cependant, et très judicieusement, que cet instrument ne possède point tous les avantages qu'on peut s'en promettre; car, s'il mesure les chaleurs qu'il absorbe, il ne mesure pas celles qu'absorbent d'autres corps solides ou liquides quand on les porte au même degré d'échauffement; cela résulte, en effet, du Tableau précédent. Les recherches de Regnault (1) ont confirmé les idées de Dulong et Petit. Ayant mesuré avec un grand soin les chaleurs spécifiques des gaz alors réputés permanents, il a trouvé que ces substances absorbent des quantités de chaleur indépendantes de leur pression et qui lui ont paru exactement proportionnelles à la dilatation qu'ils éprouvent, c'est-à-dire à la température mesurée par cette dilatation. Il y a donc une raison de convenance théorique pour adopter le thermomètre à gaz.

Mais les physiciens ont dû s'attacher aussi à une autre condition tout expérimentale et aussi essentielle : c'est que les thermomètres doivent toujours être *comparables*, c'est-à-dire

---

(1) *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 163, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

que deux instruments établis à diverses époques, en divers lieux, par divers observateurs, doivent être absolument identiques. Nous sommes, par conséquent, conduits à nous préoccuper de cette condition, à adopter les thermomètres qui la réalisent le mieux et à rejeter ceux qui n'y satisfont pas. Nous allons dès lors étudier séparément et comparer entre eux les divers instruments que l'on a construits.

THERMOMÈTRES A AIR. — Pour réaliser un thermomètre à air, on peut employer tous les appareils qui ont servi à mesurer la dilatation des gaz, les porter de zéro à la température T que l'on veut déterminer, mesurer la pression et le volume du gaz à ces deux phases de l'expérience, écrire la formule qui servait précédemment à calculer le coefficient α de dilatation, remplacer α par sa valeur dans cette formule et la résoudre par rapport à la température T.

Nous pouvons faire usage à volonté de l'une des trois méthodes employées par Regnault : nous aurons trois thermomètres à air correspondants, également acceptables *a priori*.

Après bien des essais, Regnault [1] a définitivement adopté le thermomètre fondé *sur la dilatation de l'air sous volume constant*, tel qu'il est représenté par la *fig.* 33.

Nous allons résumer les opérations qu'il faut faire pour trouver la température. Le ballon qui servait de réservoir pourra prendre toutes les formes que l'on voudra, celle d'un tube allongé ou celle d'un vase sphérique, suivant la disposition particulière des enceintes au milieu desquelles on le plongera et dont on voudra obtenir la température. Dans tous les cas, il faudra préalablement déterminer le volume à zéro V de ce réservoir et son coefficient de dilatation k.

Il sera réuni ensuite avec le manomètre au moyen d'un tube à trois branches n, et le volume v compris entre l'extrémité du réservoir et le repère a sera mesuré une fois pour toutes. Enfin, après avoir séché l'appareil avec soin et l'avoir rempli de gaz à zéro, on fermera le tube à trois branches en notant à ce

---

(1) *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 163, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

moment la pression H du manomètre. La masse d'air enfermée est proportionnelle au produit

$$\left(V + \frac{v}{1 + \alpha_2 t}\right) H.$$

Il sera bon de faire une expérience en portant le réservoir dans l'eau bouillante, et, en ramenant le niveau du mercure au repère *a*, de mesurer la nouvelle pression $H' + h$ du gaz :

$$\left(V + \frac{v}{1 + \alpha_2 t}\right) H = \left[\frac{V(1 + kT)}{1 + \alpha_2 T} + \frac{v}{1 + \alpha_2 t'}\right](H' + h').$$

Cette formule servira à calculer la valeur exacte α_2 du coefficient moyen de dilatation qui convient au gaz enfermé dans l'appareil.

Quand on voudra mesurer ensuite la température inconnue d'une enceinte dans laquelle l'appareil sera placé, on opérera comme on vient de le faire dans l'eau bouillante, et l'équation précédente, dans laquelle le premier membre est constant, servira à calculer T. La *fig.* 13 offre en CDEF un exemple de cet appareil.

On reconnaît sans peine en quoi cette méthode est supérieure à celle qui consisterait à définir la température par la *dilatation de l'air à pression constante*, et à l'aide d'un thermomètre analogue à l'appareil employé par Regnault pour l'étude de cette dilatation (*fig.* 34) [1]. Dans un tel appareil, la quantité de gaz sur laquelle on opère est essentiellement variable, et par conséquent la sensibilité de l'appareil n'est pas constante.

---

[1] Dulong et Petit ont employé dans leurs recherches un thermomètre de ce genre (*fig.* 12). C'est un vase plein d'air sec dont le réservoir occupe toute la hauteur du manchon et qui se prolonge par un tube recourbé et gradué GH. jusqu'à venir affleurer à la surface d'un bain de mercure. Tant que la température s'élève, une portion de l'air est expulsée, et ce qui reste demeure à la pression atmosphérique; quand elle est stationnaire, on soulève la cuvette pour faire plonger l'extrémité H dans le mercure; et, quand elle baisse, ce mercure remonte dans l'appareil à une hauteur que l'on mesure. Il est facile de calculer ensuite la relation qui existe entre les deux états du gaz à T° où il a été porté d'abord, et à $t°$, où on le ramène par le refroidissement : on connaît α_1, on en déduit T.

Dans un grand nombre de cas, on emploie un thermomètre identique à celui qui a servi à Regnault dans sa première méthode, pour l'étude du coefficient de dilatation de l'air. On se rappelle que c'était un tube en verre jaugé à zéro, plein d'air sec, ouvert à son extrémité et qu'on échauffait dans l'enceinte dont on voulait mesurer la température T. On le fermait à la lampe en observant la pression H; on le refroidissait ensuite dans un appareil analogue à celui de la *fig.* 32; et, en cassant la pointe sous le mercure, il remontait d'une hauteur h à la température de zéro. On voit que le procédé expérimental est celui que nous avons décrit précédemment, et l'on calcule T par la formule

$$\frac{P}{D}\frac{1+kT}{1+\alpha T}H = \frac{P-p}{D}(H'-h).$$

COMPARAISON DES THERMOMÈTRES A GAZ. — Nous devons maintenant rechercher si deux thermomètres à gaz construits dans des conditions dissemblables donnent des températures identiques. Pour le savoir, Regnault en préparait deux, et il comparait les résultats accusés par l'un et par l'autre. Le premier fut d'abord chargé d'air à $\frac{1}{2}$ atmosphère environ. Le second fut rempli du même gaz à la pression de 2 atmosphères; les coefficients moyens α et α' de l'air à ces deux pressions furent préalablement déterminés en plaçant les deux thermomètres dans la glace fondante et dans l'eau bouillante; puis les deux appareils furent plongés dans une enceinte commune dont on éleva progressivement la température. A des moments déterminés, on rendait l'échauffement stationnaire, puis on observait les deux appareils, et l'on calculait par le moyen de chacun d'eux la température du bain. Le premier donnait T, le deuxième T', et l'on reconnut que dans tous les cas ces températures furent égales. Les thermomètres à air sont donc comparables, lors même qu'ils sont chargés d'air à des pressions très différentes.

Regnault changea ensuite le gaz de l'un des thermomètres; il le remplaça successivement par l'hydrogène, l'acide carbonique et l'acide sulfureux; il recommença la comparaison des deux appareils et calcula T et T' en introduisant dans la for-

mule les coefficients α et α' particuliers à chacun des gaz employés. Les températures furent encore les mêmes avec l'air et l'hydrogène, avec l'air et l'acide carbonique, mais sensiblement inégales, avec l'air et l'acide sulfureux, comme on peut le voir par le Tableau suivant :

Thermomètre à air.	Thermomètre à acide sulfureux.
0°	0°
92,63	92,63
98,12	98,12
102,45	102,38
185,42	184,20
257,17	254,93
299,90	297,18
310,31	307,41

Mais, pour les gaz très difficiles à liquéfier, on peut indifféremment les substituer l'un à l'autre.

Enfin il faut tenir compte de l'influence de la matière du réservoir; pour cela, Regnault en a modifié la substance et comparé les indications de deux instruments possédant des réservoirs, l'un en cristal, l'autre en verre; tous deux étant remplis du même gaz, ils donnèrent les mêmes résultats, et cela est facile à comprendre. Il est bien vrai que les dilatations du verre et du cristal suivent des lois différentes et ne sont pas proportionnelles : mais le défaut de proportionnalité de ces deux dilatations n'intervient que comme une cause d'erreur extrêmement petite et tout à fait négligeable : la différence des indications ne dépasse pas 0°,5 à la température de 350°, et par conséquent disparaît absolument devant les erreurs inévitables de l'expérience. Cette raison seule suffirait à motiver le choix du thermomètre à air, à l'exclusion des thermomètres à liquide.

Après ces épreuves, le thermomètre à air peut être considéré comme un instrument parfaitement comparable, puisque, en variant successivement les éléments dont on le compose, on ne cesse pas d'obtenir la même valeur de T dans des enceintes également chauffées. Ce thermomètre est donc irréprochable, puisque, d'une part, la température qu'il indique est parfaite-

ment définie, et que, de l'autre, elle mesure la chaleur qu'il absorbe depuis zéro jusqu'à cette température. Mais il a l'inconvénient, quelquefois très grave, d'exiger pour chaque mesure de T, une expérience complète et délicate.

COMPARAISON DES THERMOMÈTRES A AIR ET A MERCURE. — Pour éviter cet inconvénient, Dulong et Petit imaginèrent de se servir du thermomètre à mercure et de ramener les indications de celui-ci à celles du thermomètre à gaz par une Table de correction. Ils furent ainsi conduits, pour construire cette Table, à comparer un thermomètre à air avec un thermomètre à mercure. Ils admirent, sans avoir essayé de le démontrer, que ce dernier instrument est toujours identique et que la Table une fois construite servirait pour tous les thermomètres à mercure, quels qu'ils fussent. Ils placèrent alors dans une même enceinte deux thermomètres, l'un à poids, l'autre à air, et les chauffèrent en même temps. Ils reconnurent que ces instruments marchaient d'accord entre — 36 et + 100°, mais qu'au delà l'appareil à mercure était en avance sur l'instrument à gaz. Nous avons donné (p. 34) quelques termes de cette comparaison.

Malheureusement, la Table de correction donnée par Dulong et Petit ne s'applique qu'au thermomètre dont ils se sont servis. Il ne peut en être autrement, puisque la dilatation apparente du mercure, sur l'observation de laquelle est fondée la mesure des températures, est un effet complexe résultant de la dilatation du mercure (élément invariable) combinée avec la dilatation du verre (élément variable). Regnault a montré expérimentalement quelle est l'importance des discordances que l'on peut ainsi prévoir.

Il recueillit des tubes en verre, très différents par leur provenance, par leur composition, par leurs propriétés physiques, et qui avaient évidemment des dilatations très inégales, puis il en fit des thermomètres à poids. Il reconnut alors que ces divers instruments étaient loin de marcher d'accord; certains, dont les enveloppes étaient de verre, différaient peu du thermomètre à gaz, pendant que d'autres, préparés avec du cristal à base de plomb, marquaient des températures notablement

plus élevées. Ceux dont la composition chimique est la même donnent sensiblement les mêmes nombres; mais, comme cette identité de composition est rarement réalisée, on n'obtiendra qu'avec difficulté des appareils concordants. Le thermomètre à mercure manque donc, dans les températures élevées, de la qualité la plus essentielle, celle d'être toujours identique, et l'on en jugera par le Tableau suivant :

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	TEMPÉRATURE DU THERMOMÈTRE A MERCURE.			
	Cristal.	Verre ordinaire.	Verre vert.	Verre de Suède.
100	100,00	100,00	100,00	100,00
120	120,12	119,25	120,08	120,04
140	140,29	139,85	140,21	140,11
160	160,52	159,74	160,40	160,20
180	180,80	179,63	180,60	180,33
200	201,25	199,70	200,80	200,50
220	221,82	219,80	221,21	220,75
240	242,55	239,90	241,60	241,16
260	263,44	260,20	"	"
280	284,48	280,52	"	"
300	305,72	301,08	"	"
320	327,25	321,80	"	"
350	360,50	354,00	"	"

Is. Pierre (¹) a été plus explicite encore. Ayant comparé entre eux des thermomètres à tige, formés de verre ou de cristal et construits avec le même soin, il trouva que ces instruments ne sont point rigoureusement d'accord même entre zéro et 100°.

Nous savons aujourd'hui que cet accord existe à moins de $\frac{1}{10}$ de degré près, mais, pour le manifester, il faut prendre des précautions spécifiées page 26 et que n'ont jamais connues les anciens expérimentateurs.

Puisqu'il paraît démontré qu'à des températures très élevées les thermomètres à mercure ne sont point tous comparables, il faut de toute nécessité rejeter leur emploi dans ces conditions.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. V, p. 427; 1842.

Cette conclusion est aussi instructive pour l'avenir qu'elle est fâcheuse pour le passé; car elle nous avertit que dans tous les travaux anciens les températures ne sont point définies, puisque la provenance, la composition et l'état du verre des thermomètres nous sont inconnus.

Les physiciens emploient couramment le thermomètre à mercure, entre — 36 et + 100°, mais en prenant toutes les précautions qui ont été indiquées (p. 26), et dont on ne saurait plus se dispenser, chaque fois que l'on a besoin de connaître la température en valeur absolue. On emploie aussi quelquefois le thermomètre à mercure à des températures notablement supérieures à 100°, mais on commence alors par graduer l'instrument spécial que l'on emploie en le comparant avec le thermomètre à air, et par construire une courbe ou une Table qui permette de passer de ses indications à celle du thermomètre à gaz.

MESURE DES HAUTES TEMPÉRATURES. — Pour les températures supérieures à celle de l'ébullition du mercure, il faut nécessairement effectuer toutes les déterminations à l'aide du thermomètre à gaz. Mais à une température élevée le verre se ramollit, et il faut donner au thermomètre d'autres enveloppes.

J. Prinsep ([1]) employait, dès 1827, un thermomètre à air avec réservoir en or pour évaluer quelques températures importantes : il fixa celle du rouge à 650° et celle de la fusion de l'argent à environ 1000°. En 1836, Pouillet détermina, avec un thermomètre à air et à réservoir en platine, les températures suivantes :

Rouge naissant........	525°	Orangé foncé........	1100°
Rouge sombre.........	700	Blanc............ ...	1300
Cerise................	900	Blanc éblouissant.....	1500

Depuis cette époque, MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost ont montré qu'à une très haute température le platine devient

([1]) PRINSEP, *Philosophical Transactions*, 1828, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XL, p. 247.

perméable aux gaz [1]. En effet, en faisant passer un courant d'air par un tube de platine entouré d'un manchon de porcelaine qui était rempli d'hydrogène, et en chauffant dans un four le système ainsi préparé, ils ont constaté que l'hydrogène pénétrait dans le tube et s'y combinait avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau. Cette propriété du platine doit en faire rejeter l'usage dans les thermomètres à air; aussi MM. Deville et Troost ont-ils toujours opéré avec des réservoirs en porcelaine. La forme qu'ils préfèrent est celle d'un ballon sphérique d'environ 300^{cc} de capacité, à col court, verni sur ses deux surfaces, et auquel on soude, après l'avoir jaugé, un tube capillaire en porcelaine. Celui-ci est mastiqué dans un tube capillaire en cuivre qu'on peut rendre aussi long qu'on le désire et qui aboutit à la partie manométrique de l'appareil.

Pour employer des réservoirs en porcelaine, il faut connaître la dilatation de cette substance. MM. Deville et Troost ont déterminé le coefficient de dilatation de la porcelaine de Bayeux. Ils ont trouvé que, chauffée au blanc, elle éprouve une dilatation permanente par suite d'une vitrification partielle, mais sans que son coefficient normal soit sensiblement changé. De 1000 à 1400°, ce coefficient se maintient entre 0,0000160 et 0,0000170; vers 1500°, il monte à 0,0000200 et se rapproche de la dilatation du verre.

Il est bien évident que cette méthode ne peut fournir les valeurs des hautes températures qu'avec une approximation assez limitée, surtout à cause de l'incertitude qui règne sur la valeur du coefficient de dilatation cubique k de la porcelaine à une haute température [2]. Aussi MM. Deville et Troost se sont-ils bornés à conserver dans les résultats le chiffre des dizaines de degré; il serait illusoire de chercher une précision plus grande.

---

(1) DEVILLE ET TROOST, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 257; 1860.

(2) Ce coefficient est déduit d'une mesure de la dilatation linéaire, et cette mesure elle-même se fonde sur des déterminations de haute température par le thermomètre à air. Il faut donc employer pour cette recherche la méthode des approximations successives, en évaluant d'abord la température sans tenir compte de la dilatation de l'enveloppe, etc.

MESURE DES BASSES TEMPÉRATURES. — Quand on ne peut mesurer directement, à l'aide du thermomètre à air, les températures inférieures au point de congélation du mercure, on a recours à des thermomètres fondés sur la dilatation apparente dans le verre de liquides, tels que l'alcool, le chlorure de phosphore ou le sulfure de carbone, qui ne se congèlent qu'à des températures très basses. Beaucoup d'expérimentateurs se sont bornés à graduer ces thermomètres par comparaison avec un thermomètre à mercure étalon, dans les limites où les deux sortes d'appareils peuvent fournir des indications, et ont prolongé empiriquement la graduation jusqu'aux températures de — 100° et au delà. Il est évident que les mesures ainsi obtenues sont dénuées de toute signification théorique. Aujourd'hui on ne saurait se dispenser de graduer le thermomètre employé par comparaison avec le thermomètre à air, dans les limites mêmes où l'appareil doit servir.

Les recherches récentes sur la liquéfaction des gaz réputés jusque-là permanents ont donné un intérêt tout particulier à la mesure des températures très basses. Dès qu'un gaz s'approche de son point de liquéfaction, il cesse d'obéir à la loi de Mariotte et il ne se prête plus à la mesure rigoureuse des températures. Puisqu'on a reconnu que tous les gaz sont liquéfiables, il devient nécessaire de trouver une définition nouvelle de la température, qui rende sa mesure indépendante de la substance particulière qui sert à constituer le thermomètre. Nous verrons plus tard comment on y parvient. En attendant, l'hydrogène, le plus difficile à liquéfier de tous les gaz, devra être employé exclusivement pour la *classification*, sinon pour la mesure exacte des températures très basses.

MM. von Wroblewski et Olzewski [1] ont employé le thermomètre à hydrogène dans leurs travaux sur la liquéfaction de l'oxygène, et ils ont reconnu que le point de fusion du sulfure de carbone correspond à peu près à — 110°, celui du chlorure de phosphore à — 111°,8, celui de l'alcool (à 95 pour 100) à

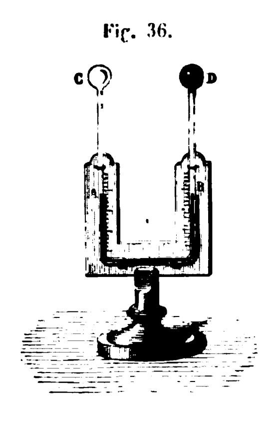
---

[1] V. Wroblewski et Olzewski, *Wied. Ann.*, t. XX, p. 243; 1883. Une analyse détaillée de ce Mémoire a été publiée dans le *Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 485.

— 130°,5 du thermomètre à hydrogène. L'oxygène se liquéfie déjà à — 129°,6 sous une pression de $27^{atm},02$ et à — 135°,8 sous une pression de $22^{atm},02$ ([1]).

THERMOMÈTRES DIFFÉRENTIELS. — Le thermomètre à air se prête aisément à la mesure de très faibles différences de température. Le thermomètre différentiel de Leslie (*fig.* 36) est un siphon CABD terminé par deux boules C et D égales entre elles, fermées et pleines d'air. Une colonne d'acide sulfurique coloré occupe la partie inférieure AB et prend le même niveau dans les deux branches quand les températures de C et de D sont les mêmes. Aussitôt qu'on échauffe D, l'air se dilate et fait baisser le niveau B. On gradue cet appareil en plaçant les deux boules dans de l'eau, en établissant entre elles une différence de température de 10°, et en marquant 10 aux points où se placent les deux niveaux et 0 aux points A et B; ensuite on divise l'intervalle en 10 parties d'égale capacité, que l'on subdivise en parties plus petites.

Fig. 36.



Soient V le volume de l'une des boules jusqu'au zéro de la graduation; v le volume d'une division de la tige, h sa longueur, t la température de la boule la plus froide C, $t+\theta$ celle de la plus chaude D, n l'indication de l'instrument, enfin H la pression initiale du gaz dans les deux boules, évaluée en colonne du liquide qui occupe la tige. Désignons par x la pression de l'air dans la boule D. après que l'équilibre est établi. L'application successive de la loi de Mariotte au gaz contenu dans la boule D et dans la boule C fournit les deux équations

$$\frac{\mathrm{VH}}{1+\alpha t}=\frac{(\mathrm{V}+nv)x}{1+\alpha(t+\theta)}=\frac{(\mathrm{V}-nv)(x-2nh)}{1+\alpha t},$$

([1]) *Voir* au Chapitre de la liquéfaction des gaz.

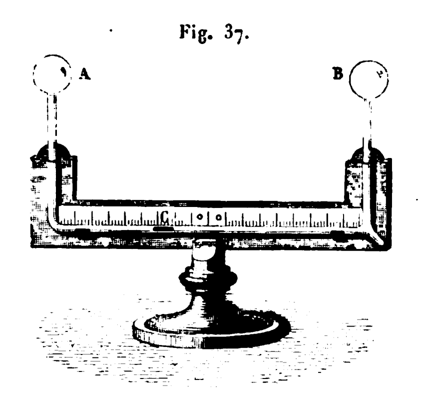
entre lesquelles il faut éliminer x. On effectue les calculs et l'on remarque que $\frac{v}{V}$ et $\frac{h}{H}$ sont des quantités très petites, dont les carrés ou les produits sont tout à fait négligeables; on néglige de même les quantités en α^2 et l'on obtient pour valeur de θ

$$\theta = n\frac{2}{\alpha}\left(\frac{v}{V} + \frac{h}{H}\right):$$

θ est donc proportionnel à n.

Rumford a donné à cet appareil de plus grandes dimensions (*fig.* 37), et il a réduit la colonne liquide à un simple index

Fig. 37.



très petit qui doit toujours demeurer dans la branche horizontale de l'appareil. Cet instrument se gradue comme le précédent.

L'application de la loi de Mariotte fournit l'équation

$$\frac{V + nv}{1 + \alpha(t + \theta)} = \frac{V - nv}{1 + \alpha t}.$$

d'où, au même degré d'approximation,

$$\theta = n\frac{2}{\alpha}\frac{v}{V}:$$

θ est encore proportionnel à n.

Le thermoscope de Rumford peut accuser de très faibles variations de températures.

THERMOMÈTRE MÉTASTATIQUE. — Le thermomètre à mercure se prête, pour des objets spéciaux, à une foule de modifications. Nous nous bornerons à signaler les plus intéressantes :

Si l'on construit un thermomètre dont le tube soit très capillaire et dont la course soit limitée à quelques degrés seulement, il sera très sensible, mais il ne pourra servir qu'entre des températures limites très voisines. Ainsi il servira entre zéro et 5°, ou entre 5 et 10°, suivant la quantité de mercure qu'on mettra dans la tige. M. Walferdin [1] a imaginé d'enlever ou de remettre du mercure à volonté, ce qui rend l'instrument propre à marquer 5° à partir d'une température que l'on fait varier arbitrairement. Pour cela, il suffit de laisser au sommet une petite chambre vide destinée à retenir un excès de mercure Supposons, par exemple, qu'on échauffe l'appareil jusqu'à 40°, qu'on le retourne et qu'on lui donne une légère secousse ; on fera tomber l'excès de mercure dans la chambre, et ce qui reste dans la tige se séparera de cet excès pour reculer vers le réservoir pendant le refroidissement. Alors l'instrument se trouvera disposé pour indiquer les températures depuis 35 jusqu'à 40°. On pourra le préparer de la même manière pour toutes les autres limites de température qu'on voudra mesurer, et dans chaque cas on le réglera par comparaison avec un thermomètre étalon.

M. Walferdin a pu augmenter la sensibilité du thermomètre encore davantage. On rencontre quelquefois des tubes dont le calibre est si fin, qu'il est impossible d'y introduire du mercure ; ces tubes sont ceux que choisit M. Walferdin. Il en fait, quoique à grand'peine, des thermomètres à alcool, qui ont une chambre à leur sommet et qui contiennent du liquide en excès, de façon que le réservoir, la tige et une partie de la chambre en sont pleins. Il introduit dans cet appareil un très petit globule de mercure qui, chose fort singulière, peut très aisément s'engager et courir dans la tige, maintenant qu'elle est pleine

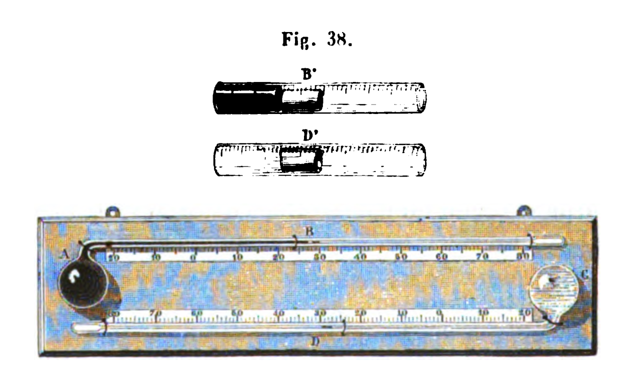
---

[1] WALFERDIN, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII ; 1854.

d'alcool. Quand on chauffe, il monte dans la chambre; quand on refroidit, il descend dans le réservoir, mais il est toujours possible de le faire revenir dans la tige et de l'y maintenir à une température t quelconque. Si ensuite cette température s'élève ou s'abaisse de quantités même très faibles, l'index monte ou descend avec tant de rapidité, que l'appareil peut accuser un millième de degré.

THERMOMÈTRES A MAXIMUM ET A MINIMUM. — Rutherford ([2]) employait comme appareil à maximum un thermomètre à mercure ordinaire AB (*fig.* 38), gradué comme tous les autres,

Fig. 38.



mais horizontal et contenant dans sa tige, au delà de la colonne mercurielle, un petit cylindre de fer B que l'on voit agrandi en B'. Quand la température s'élève, l'index est chassé par le mercure; quand elle baisse, le mercure se contracte et reflue vers le réservoir; mais il laisse l'index au point où il l'a poussé au moment du maximum.

Pour thermomètre à minimum, le même physicien construisait un appareil à alcool CD, ne différant des autres que par un index d'émail que l'on voit en D et en D'; c'est un petit tube creux, ordinairement coloré, qui plonge dans l'alcool. Si la température croît, l'alcool dépasse l'index sans le déplacer; mais, si elle diminue, le sommet de la colonne d'alcool rétro-

([1]) RUTHERFORD, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. V, p. 316; 1817

grade, atteint l'index et l'entraîne avec lui par adhérence jusqu'au point où il se fixe au moment du minimum. Ces deux appareils ne peuvent servir que dans les observatoires où ils sont établis à poste fixe. Si l'on voulait sonder à la mer ou dans un puits artésien, les chocs déplaceraient les index.

Le thermométrographe de Six et Bellani indique à la fois le maximum et le minimum (*fig.* 39). Il se compose d'un réservoir D plein d'alcool, d'un siphon DCB contenant une colonne de mercure CB et d'un tube droit BA où se trouvent encore de l'alcool et une chambre vide A. Quand la température croît, le niveau C baisse et le niveau B monte; le contraire a lieu si elle décroît. Au-dessus de B et de C sont deux index formés par une ampoule de verre dessinée à part en F; elle contient un cylindre de fer et se soutient dans l'alcool par la pression d'un petit ressort de verre P. Quand l'un des sommets C ou B s'élève, l'ampoule qui lui est superposée est chassée par le mercure et s'élève avec lui; mais, quand il baisse, l'ampoule reste dans l'alcool à l'endroit où elle a été soulevée. On voit que l'index B marquera les maxima et que C donnera les minima. Après chaque observation, on les ramène au contact du mercure au moyen d'un aimant qui attire les cylindres de fer enfermés dans chaque ampoule.

On doit à M. Walferdin (1) des appareils plus sûrs que les précédents. La tige du thermomètre à maximum est terminée par une pointe fine B (*fig.* 40). Elle s'ouvre dans une cavité à panse C, où se trouve assez de mercure pour la recouvrir quand on retourne l'appareil. En le refroidissant dans cette position renversée, le mercure monte dans la tige et la remplit. Si l'on redresse ensuite le thermomètre, le mercure sortira par la pointe; il tombera dans la panse quand la température montera, et au moment du maximum il affleurera en B. Si un refroidissement survient, le mercure baissera et l'on pourra retrouver le maximum en réchauffant le thermomètre dans l'eau jusqu'à ramener le sommet du mercure en B. Mais on peut opérer autrement : on détermine une fois pour toutes la longueur constante du degré de l'instrument en le comparant

(1) Walferdin, *Bulletin de la Société géologique*, t. VII; 1835-36.

avec un thermomètre étalon; et, après chaque expérience faite pour trouver un maximum, on le place dans l'eau. Supposons que cette eau soit à 10° et que le mercure s'arrête en un point de la tige distant de 20° de l'extrémité B. La température cherchée sera 10 + 20°, puisqu'il faudrait faire remonter la température de 20° pour ramener le mercure en B et reproduire le maximum.

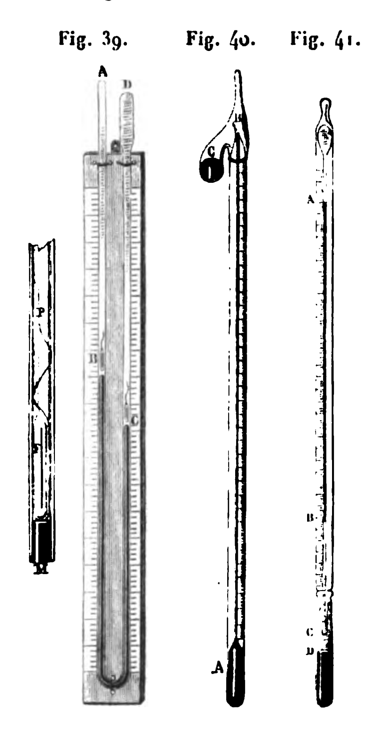


Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41.

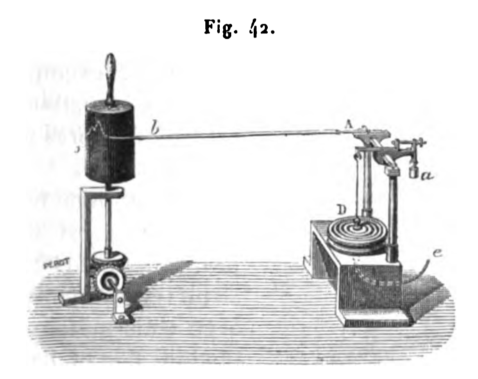
Le thermomètre à minimum (*fig.* 41) a une chambre supérieure, et la tige pénètre par une pointe C dans le réservoir. Il est rempli d'un excès d'alcool, et le réservoir contient du mercure jusqu'en D. On prépare d'abord cet instrument en le refroidissant jusqu'à une température inférieure à celle du minimum que l'on veut observer, puis on le renverse; alors la pointe C est couverte par le mercure, qui pénètre dans la tige quand l'appareil se réchauffe et y demeure quand on le replace ensuite dans sa position naturelle. Si maintenant la température baisse, le mercure engagé dans la tige retombe dans le réservoir; il affleure en C au moment du minimum, et, quand un réchauffement survient, il remonte et prend la position AB. On trouve, comme dans l'appareil précédent, la température du minimum. C'est celle qui ramène le mercure en C.

THERMOMÈTRES ENREGISTREURS. — Les thermomètres enregistreurs ou thermographes sont des appareils destinés à donner un tracé graphique continu, d'où l'on puisse déduire la valeur numérique de la température de l'air à un moment quelconque.

L'appareil suivant est employé dans ce but, par M. Marié-Davy, à l'observatoire météorologique de Montsouris; nous en empruntons la description à l'*Annuaire* de cet observatoire ([1]).

« Le réservoir du thermomètre est formé par un tube de cuivre mince, de 3m de longueur, de 8mm de diamètre et replié en deux branches parallèles. Du sommet de la courbure part un long tube de cuivre capillaire, qui vient déboucher au fond de la boîte métallique D (*fig.* 42), plissée à sa

Fig. 42.



partie supérieure et dont on a réduit le plus possible l'épaisseur, pour diminuer sa capacité intérieure. Le tout est exactement rempli d'alcool rectifié. La boîte est surmontée d'une tige à couteau, et un fil d'acier recourbé à ses extrémités relie ce couteau à l'un des couteaux d'un court fléau de balance, muni de l'aiguille d'aluminium chargée d'inscrire les variations de température sur le cylindre mû par un mouvement d'horlogerie. La longueur du bras de levier correspondant à la boîte peut être réglée par une vis de rappel, de manière que 2mm parcourus par la pointe de l'aiguille correspondent à 1°. Quand la température monte, l'alcool est refoulé dans la boîte et augmente son épaisseur : l'aiguille monte. L'inverse a lieu dans le cas contraire. La capacité de la boîte est une très faible partie de la capacité du tube, afin de diminuer la correction qui

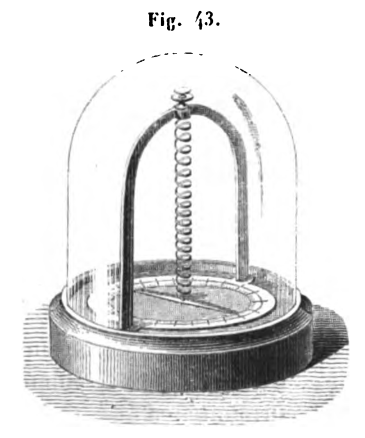
([1]) *Annuaire de l'Observatoire de Montsouris* pour l'an 1877, p. 269.

résulterait d'une différence dans les températures des deux parties de l'instrument. »

Ce genre de thermomètres permet de placer le réservoir aussi loin qu'on veut des bâtiments où se trouve placée la portion indicatrice de l'appareil. Il exige l'emploi d'une Table de correction, due à l'inégale dilatabilité de l'alcool aux diverses températures.

THERMOMÈTRES MÉTALLIQUES. — Ailleurs on emploie comme thermomètres enregistreurs des thermomètres métalliques formés de deux tiges de métaux inégalement dilatables, fer et cuivre par exemple, fixés par un bout et agissant par leurs extrémités libres sur un levier indicateur (¹).

Fig. 43.



Le thermomètre métallique de Bréguet est fondé sur un principe analogue. On le construit en composant une lame avec trois métaux soudés : le platine, l'or et l'argent, superposés par ordre croissant de dilatabilité. On amincit cette feuille au laminoir et l'on en détache un ruban très étroit et très mince que l'on enroule en spirale. On suspend ensuite cette spirale à un support (*fig.* 43), et l'on attache à son extrémité une aiguille qui parcourt les divisions d'un cadran. Si l'argent est à l'intérieur, toute augmentation de température fait détordre la spirale, toute diminution la fait tordre davantage, et l'aiguille marche dans un sens ou dans un autre, suivant que l'appareil s'échauffe ou se refroidit. Comme la spirale a très peu de masse, elle partage et accuse à la fois tous les changements de température.

Tous les appareils de ce genre ont un défaut commun, c'est qu'ils ne sont jamais rigoureusement comparables à eux-

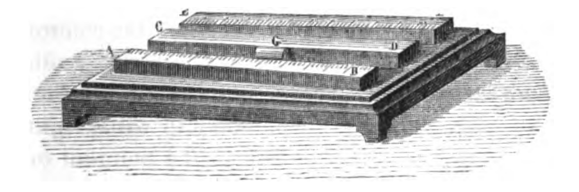
(¹) *Voir*, par exemple, Von Baumhauer, *Ann. de Poggendorff*, t. CLIV; 1875.

mêmes. Les solides non cristallisés subissent en effet, sous l'influence des variations fréquentes de la température, des modifications moléculaires lentes, et ne reviennent pas exactement à leurs dimensions primitives, quand, après un certain laps de temps, ils se retrouvent à la même température : ce sont les modifications subies par l'enveloppe du verre du thermomètre à mercure qui produisent le déplacement du zéro que nous avons étudié précédemment. Mais les différences observées sont autrement graves dans les appareils purement métalliques.

PYROMÈTRES. — On désigne sous le nom de *pyromètres* des appareils destinés à fournir sur les températures élevées des indications approximatives.

Wedgwood [1], ayant remarqué que l'argile séchée éprouve pendant sa cuisson un retrait d'autant plus grand que la température à laquelle on la porte est plus élevée, imagina de faire servir ce retrait à la mesure de la température. Il disposa deux règles BA, DC (*fig.* 44) faisant un angle très petit et portant

Fig. 44.



des divisions de B en A, et, pour les rendre moins longues, il disposa CD et EF de manière à représenter le prolongement des deux premières règles. Ensuite il prépara de petits cylindres d'argile séchée et leur donna une dimension telle, qu'ils s'enfonçaient jusqu'à la division zéro dans la rainure comprise entre AB et CD. Quand on chauffait un de ces cylindres dans un foyer et qu'après son refroidissement on le replaçait entre les règles, il y avançait davantage, jusqu'à la division *n*. On disait alors que la température du foyer était de *n* degrés du pyro-

[1] WEDGWOOD, *Transactions philosophiques*, p. 305, 172, et p. 358; 1784.

mètre. En supposant qu'il soit construit d'une manière toujours identique et que l'argile soit toujours la même, cet appareil peut servir d'indicateur; mais il n'est point raccordé avec l'échelle thermométrique. A la vérité, Wedgwood avait essayé de le faire; il avait trouvé 580° pour son point zéro et 72° pour la valeur de chaque degré pyrométrique, mais ces nombres ne méritent aucune confiance.

On a également abandonné les pyromètres fondés sur les dilatations du platine, de l'argent ou d'autres métaux, ces dilatations n'étant point proportionnelles aux températures quand celles-ci vont en croissant. Tous ces appareils sont remplacés avec avantage par le thermomètre à air.

CHAPITRE VI.

MESURE DES POIDS, DES DENSITÉS ET DES VOLUMES.

Corrrection des poids marqués. — Corrections des pesées. — Poids de l'eau.
Densité des solides : 1° par la balance hydrostatique ; 2° par le procédé du flacon ; 3° par l'aréomètre de Nicholson. — Densité des liquides : 1° par la balance hydrostatique ; 2° par le procédé du flacon ; 3° par l'aréomètre de Fahrenheit. — Aréomètres à poids constant. — Volumètres. — Aréomètres de Baumé. — Alcoomètre centésimal.
Mesure de la capacité d'un vase. — Tableaux de densités.

Tout corps perdant dans l'air un poids égal à celui du gaz qu'il déplace, il faut distinguer entre le poids réel (P) qu'il aurait dans le vide et le poids apparent P qu'il conserve dans l'air. Le premier est constant, mais le second est essentiellement variable : 1° parce que le volume de l'air déplacé change quand le corps se dilate ou se contracte ; 2° parce que la pression, la température et l'état hygrométrique de l'atmosphère varient d'un moment à l'autre et font varier sa densité

Cette perte de poids se fait sentir à la fois et inégalement sur les substances que l'on pèse et sur les *poids* marqués auxquels on les compare ; d'où il suit que par la balance on ne fait que constater l'égalité entre les poids apparents de deux corps et, puisqu'ils sont inégalement variables, le résultat de la pesée change avec les circonstances atmosphériques. Il faut donc, après avoir équilibré un corps avec un *poids*, 1° savoir quelle est la valeur actuelle de ce *poids* dans l'air ; 2° calculer quel serait le poids vrai qu'aurait le corps dans le vide.

CORRECTION DES POIDS MARQUÉS. — Un *poids* n'ayant de valeur fixe que dans le vide, sa marque, c'est-à-dire le chiffre écrit sur

sa surface, ne doit représenter que cette valeur; supposons-la évaluée en grammes et désignons-la par (P). Dans l'air, ce *poids* est égal à P, et si nous représentons par $v(1+kt)$ son volume en centimètres cubes au moment de la pesée et par a le poids de 1^{cc} d'air atmosphérique au même instant, nous aurons

$$P = (P) - v(1+kt)a;$$

et en appelant d le poids spécifique à zéro par rapport à l'eau à 4° de la matière qui constitue le *poids*,

$$(1) \qquad P = (P)\left[1 - \frac{a}{d}(1+kt)\right].$$

Nous verrons dans la suite que le poids de 1^{cc} d'air sec à zéro et à 760^{mm} est égal à $0^{gr},0012932$; par conséquent, à $t°$ et sous une pression H, on aura

$$a = \frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\frac{H}{760}.$$

Mais l'air atmosphérique n'est jamais exempt d'humidité. Il se compose de deux parties : l'une qui est de l'air sec et dont la pression est $H - f$; l'autre qui est de la vapeur d'eau et dont la tension est f. Or, nous verrons également que cette vapeur pèse $\frac{5}{8}$ de fois autant qu'un même volume d'air qui aurait la température t et la pression f; le poids a sera donc égal à la somme des poids de cet air sec et de cette vapeur ou à

$$\frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\frac{H-f}{760} + \frac{5}{8}\frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\frac{f}{760},$$

et enfin

$$a = \frac{0^{gr},0012932}{1+\alpha t}\frac{H-\frac{3}{8}f}{760}.$$

Si nous remplaçons dans l'équation (1), il vient

$$(2) \qquad P = (P)\left(1 - \frac{0^{gr},0012932}{d}\frac{1+kt}{1+\alpha t}\frac{H-\frac{3}{8}f}{760}\right).$$

On voit à la rigueur que, pour calculer, à un moment donné, la valeur apparente P dans l'air d'un poids marqué (P), il faut

connaître d, k, H, f et t (¹). Mais on peut remarquer que la densité d de la matière du poids étant toujours très grande, la correction sera toujours très petite et que les variations qu'elle éprouvera par les changements atmosphériques seront des fractions tellement petites de $\frac{0^{gr},0012932}{d}$ qu'on peut les négliger quand on ne veut pas pousser l'exactitude des pesées à ses dernières limites (²) et qu'on se contente, par exemple, d'une approximation de 1^{mgr}. On posera donc

$$P = (P)\left(1 - \frac{0^{gr},0012932}{d}\right),$$

ou, pour abréger,

$$P = (P)(1 - \sigma). \tag{3}$$

Voici quelles sont les valeurs de σ pour les divers métaux; on verra que la correction est faible pour les poids en platine (la perte de poids de 1^{kg} est seulement de $59^{mgr},6$), pour l'aluminium, elle atteint $484^{mgr},2$ par kilogramme.

	d	σ.		d	σ
Platine	21,7	0,0000596	Argent....	10,54	0,0001227
Mercure...	13,596	0,0000951	Laiton.....	8,40	0,0001539
Plomb.....	11,445	0,0001129	Aluminium.	2,67	0,0004842

Corrections des pesées. — Soient (X) et X les poids vrais et apparents d'un corps, d' sa densité et k' son coefficient de dilatation; on aura, d'après la formule (1),

$$X = (X)\left[1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)\right].$$

I. On opère par la méthode des pesées simples.

(¹) On trouvera dans les *Travaux du Bureau international des Poids et Mesures*, t. I, Ire Partie, p. A. 55, des tables donnant tous les éléments nécessaires pour le calcul exact du poids de 1^{lit} d'air atmosphérique entre 0° et 30°.

(²) Pour les pesées de haute précision, on consultera avec fruit un Mémoire de M. Marek sur les *pesées* dans les *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. Ier, Ire Partie, D, 1881. Nous y renverrons le lecteur.

On équilibre le corps avec un poids marqué (P) placé dans l'autre plateau de la balance et dont le poids apparent est

$$P=(P)\left[1-\frac{a}{d}(1+kt)\right].$$

En écrivant que les poids apparents appliqués aux deux bras de levier l' et l de la balance ont des moments égaux, on trouvera (X) par la formule

$$(X)=(P)\frac{l'}{l}\frac{1-\frac{a}{d}(1+kt)}{1-\frac{a}{d'}(1+k't)}.$$

II. On opère par la méthode des doubles pesées.

1° On équilibre le corps avec une tare dont la densité est δ, le coefficient de dilatation μ et le poids réel (π). On a

$$(X)\,l'\left[1-\frac{a}{d'}(1+k't)\right]=(\pi)\,l\left[1-\frac{a}{\delta}(1+\mu t)\right].$$

2° On remplace le corps dans le premier plateau par un poids dont la marque est (P); mais, la température de cette nouvelle pesée différant généralement de celle de la première, t devient t', a se change en a', et l'on a

$$(P)\,l'\left[1-\frac{a'}{d}(1+kt')\right]=(\pi)\,l\left[1-\frac{a'}{\delta}(1+\mu t')\right];$$

en divisant ces deux équations l'une par l'autre, on obtient

$$(X)=(P)\,\frac{1-\frac{a'}{d}(1+kt')}{1-\frac{a}{d'}(1+k't)}\,\frac{1-\frac{a}{\delta}(1+\mu t)}{1-\frac{a'}{\delta}(1+\mu t')}.$$

On voit que la double pesée fait disparaître l'erreur qui provient de l'inégalité des deux bras de levier l' et l, mais qu'elle nécessite une correction nouvelle, par suite de la variation des poids apparents de la tare, du corps et des poids.

Si les conditions d'humidité et de température de l'atmo-

sphère ne changent pas sensiblement (1) dans l'intervalle des deux pesées, ce qui est généralement vrai, t est égal à t' et a à a'. L'équation précédente se réduit à

$$(X) = (P) \frac{1 - \frac{a}{d}(1 + kt)}{1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)}.$$

Toutes les fois que d sera approximativement égal à d', c'est-à-dire que la densité du corps sera sensiblement égale à celle du poids marqué, on peut admettre, à cause de la petitesse de k et de k', que

$$(X) = (P);$$

dans ce cas, le poids vrai du corps sera sensiblement égal à la marque du poids (P) et il n'y aura aucune correction à faire. Mais, lorsque d différera beaucoup de d', il faut calculer (X) par la formule précédente ou par la suivante, dans laquelle on néglige la variation de la perte éprouvée par le poids marqué :

$$(X) = (P) \frac{1 - \sigma}{1 - \frac{a}{d'}(1 + k't)}.$$

La limite de précision que l'on se propose d'atteindre dans chaque pesée individuelle détermine la manière d'opérer et la formule que l'on emploie pour les corrections.

POIDS DE L'EAU. — A 4°, 1^{cc} d'eau pèse 1^{gr}; par conséquent, à cette température, le poids d'une quantité donnée d'eau s'exprime en grammes par le même nombre que son volume en centimètres cubes,

$$(P) = v_4.$$

A $t°$, le volume devient $v_t = v_4(1 + \Delta_t)$, et l'on a

$$(P) = \frac{v_t}{1 + \Delta_t};$$

(1) On se souvient que les pesées se font d'ordinaire dans l'air sec; de la chaux vive ou du chlorure de calcium fondu sont déposés à cet effet dans la cage de la balance.

on prendra pour valeurs de $1+\Delta_t$ les nombres inscrits dans la dernière colonne du tableau de la page 62 (1).

Toutes les fois qu'on plongera dans l'eau un corps dont le poids, la densité, le volume à zéro et le coefficient de dilatation seront (P), d, v, k, il perdra un poids égal à celui de l'eau déplacée et deviendra

$$(P) - \frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t}, \quad (P)\left(1-\frac{1}{d}\frac{1+kt}{1+\Delta_t}\right) \quad \text{ou} \quad vd - v\frac{1+kt}{1+\Delta_t}.$$

Ces formules nous serviront pour la mesure des densités et pour les jaugeages.

MESURE DES DENSITÉS.

Rappelons que la densité d'un corps par rapport à l'eau est le rapport de sa masse à celle d'un égal volume d'eau à 4°. En un même lieu, les masses sont proportionnelles aux poids et, par suite, la densité considérée est le rapport du poids du corps à celui d'un égal volume d'eau pris à 4° (2). Si donc v est le volume du corps à zéro, il devient $v(1+kt)$ à $t°$, et le poids d'un égal volume d'eau à 4° est $v(1+kt)$. On a donc

$$d_t = \frac{(P)}{v(1+kt)}.$$

On voit que la densité d'un corps change avec sa température; à zéro elle est.

$$d = \frac{(P)}{v},$$

et l'on a en général

$$d_t = \frac{d}{1+kt}.$$

On connaîtra la densité d_t quand on aura mesuré d et k; et, comme nous avons déterminé le coefficient k, il suffit de trouver la densité d à zéro. En général, quand nous parlerons de

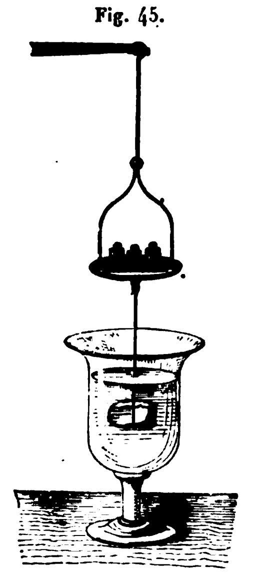
(1) *Voir* aussi les Tables de M. Broch, *Travaux du Bureau international des Poids et Mesures*, t. X, p. 63 A.

(2) *Voir*, t. Ier, les définitions de la densité et du poids spécifique.

densité à l'avenir, ce sera toujours cette densité d que nous voudrons désigner et que nous allons mesurer.

DENSITÉ DES SOLIDES. — I. *Par la balance hydrostatique.* — On suspend par un fil très délié au plateau d'une balance le corps dont on veut mesurer la densité d (*fig.* 45) et alors 1° on l'équilibre avec de la grenaille; 2° on le remplace par des poids marqués (P); 3° on le plonge dans l'eau et l'on ajoute dans le plateau qui le porte des poids (P′) pour rétablir l'équilibre. La tare, pouvant être considérée comme invariable, fait équilibre à un effort constant ϖ, appliqué au couteau qui supporte le second plateau. Cet effort ϖ est égal dans les trois opérations :

Fig. 45.



1° Au poids apparent $vd - v(1 + kt)a$ du corps

$$\pi = vd - v(1 + kt)a;$$

2° A la valeur dans l'air du poids marqué qui remplace le corps

$$\pi = (P)(1 - \sigma);$$

3° Au poids vrai vd du corps, diminué du poids vrai d'un égal volume d'eau $\frac{v(1 + kt)}{1 + \Delta_t}$ et augmenté du poids apparent additionnel $(P')(1 - \sigma)$,

$$\pi = vd - \frac{v(1 + kt)}{1 + \Delta_t} + (P')(1 - \sigma).$$

On tire de ces trois équations

$$vd - v(1 + kt)a = (P)(1 - \sigma),$$

$$\frac{v(1 + kt)}{1 + \Delta_t} - v(1 + kt)a = (P')(1 - \sigma)$$

et enfin

$$d = \frac{(P)}{(P')}\frac{1 + kt}{1 + \Delta_t} - \frac{(P) - (P')}{(P')}(1 + kt)a,$$

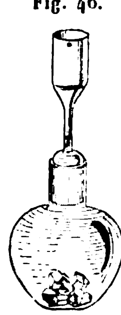
ou bien, en négligeant les quantités du second ordre,

$$d = \frac{(P)}{(P')}(1 + kt - \Delta_t) - \frac{(P) - (P')}{(P')}a.$$

Il faut avoir soin de n'employer à l'immersion que de l'eau distillée et prendre un fil de suspension assez délié pour qu'on puisse négliger le poids du liquide qu'il déplace et assez régulier pour que l'action capillaire qu'il exerce sur le liquide soit constante.

II. *Procédé du flacon.* — On souffle à la lampe d'émailleur un petit flacon à parois minces, à goulot large, qui se ferme au moyen d'un bouchon creux rodé à l'émeri et qui se continue par un prolongement tubulaire très fin (*fig.* 46) sur lequel est tracé un trait de repère. On commence par remplir le flacon d'eau à zéro jusqu'au trait de repère. Pour cela on plonge le flacon dans un vase plein d'eau distillée et on le bouche sous l'eau; on le porte ensuite dans la glace et, quand il en a pris la température, on enlève la quantité d'eau excédante jusqu'au trait de repère à l'aide d'un tortillon de papier joseph. On retire alors le flacon, on l'essuie et, quand il est revenu à la température ordinaire, on le porte sur la balance et l'on place à côté de lui le corps dont on veut trouver la densité; puis on tare avec de la grenaille. Cette tare π fait équilibre au poids apparent F du flacon et de l'eau qu'il contient, augmenté du poids apparent $vd - v(1 + kt)a$ du corps,

Fig. 46.



$$\pi = F + vd - v(1 + kt)a.$$

2° On remplace le corps par des poids marqués (P) dont la valeur apparente est $(P)(1 - \sigma)$,

$$\pi = F + (P)(1 - \sigma).$$

3° On plonge le corps dans le flacon (*fig.* 47), on remplit celui-ci d'eau et on le porte sur la platine de la machine pneumatique; il suffit de quelques coups de piston pour déta-

cher les bulles d'air adhérentes au corps solide immergé. On achève ensuite le remplissage à zéro comme nous l'avons expliqué ci-dessus. Le corps occupe à zéro le volume v et prend la place d'un poids d'eau $\frac{v}{1+\Delta_0}$, Δ_0 étant la dilatation de l'unité de volume d'eau mesurée à 4°, de 4° à zéro. Le volume d'air déplacé par le flacon est d'ailleurs demeuré invariable et, pour rétablir l'équilibre, il a fallu ajouter un poids apparent $(P')(1-\sigma)$. La tare fait équilibre à ce nouveau système,

$$\pi = F + vd - \frac{v}{1+\Delta_0} + (P')(1-\sigma).$$

Il reste à éliminer $\pi - F$ et (P) entre ces trois équations. On obtient

$$d = \frac{(P)}{(P')}\frac{1}{1+\Delta_0} - \frac{(P)-(P')}{(P')}(1+kt)a$$

ou, avec une approximation suffisante,

$$d = \frac{(P)}{(P')}(1-\Delta_0) - \frac{(P)-(P')}{(P')}a.$$

III. *Procédé de l'aréomètre.* — Dans le troisième procédé, une balance est inutile; on la remplace par l'aréomètre de Nicholson (¹) qui n'est, à proprement parler, qu'une balance assez précise. C'est un vase creux et léger B (*fig.* 47), de cuivre ou de fer-blanc verni; il est surmonté par une tige métallique fine, terminée par un bassin D qui a la forme et l'usage d'un plateau de balance, et enfin lesté par un poids C qui le tient en équilibre verticalement dans l'eau et sur lequel on voit un second bassin horizontal qui pourra recevoir des corps pesants. Placé sur l'eau, cet appareil plonge partiellement, et s'enfonce progressivement quand on le charge de poids graduellement croissants. Pour un poids a, il affleure jusqu'à un trait A marqué sur la tige; ce poids, qui est à peu près constant, et ce trait A se nomment *poids* et *point d'affleurement*.

(¹) NICHOLSON (William), *A description of a new instrument for measuring the specific gravity of bodies*, 1785; *Mémoires de la Société de Manchester*, t. II, p. 386.

Voyons maintenant comment cet appareil pourra nous donner la densité d'un corps de poids P. Nous plaçons celui-ci dans la coupe supérieure et nous ajoutons ce qu'il faut de poids notés p pour amener l'affleurement en A; en ce moment la charge totale est $P + p$, elle est égale au poids d'affleurement a; on a donc

Fig. 47.

$$P = a - p.$$

Sans rien changer à l'appareil, on enlève le corps qui était sur la coupe et on le place dans le liquide sur le bassin C; il perd un poids P′ qui est celui d'un égal volume d'eau, ce qui fait remonter l'aréomètre; on ajoute des poids en D jusqu'à reproduire l'affleurement, et ces poids sont égaux à P′. La densité d se calcule par la formule

$$d = \frac{a - p}{P'}.$$

Quand la tige est très mince, les moindres variations de poids suffisent pour augmenter ou diminuer beaucoup la hauteur de l'affleurement; aussi l'appareil de Nicholson est-il une balance fort sensible, dont on pourrait tirer un bon parti si elle n'était soumise à des causes de perturbation inévitables, et en particulier à des actions capillaires ([1]), qui se produisent le long de la tige et de la pointe conique du corps B et contre les parois du vase : c'est un instrument qui donne rapidement la densité

([1]) Quand le plateau est chargé de façon que l'aréomètre affleure un peu audessous de la pointe du cône, et qu'on ajoute un petit excédent de poids pour produire l'affleurement exact, l'appareil enfonce subitement et pourrait se trouver submergé si l'on n'enlevait un poids supérieur à celui que l'on vient d'ajouter. Cet effet est dû à l'augmentation de l'attraction capillaire, exercée par le liquide sur le cercle de contact de plus en plus étroit qui correspond à l'affleurement, quand on passe du cône à la tige.

approximative d'un corps, ce n'est pas un appareil de haute précision.

Il serait donc à peu près illusoire de corriger de l'effet des dilatations les résultats fournis par cet aréomètre.

DENSITÉ DES LIQUIDES. — I. *Par la balance hydrostatique.* — 1° On suspend à l'un des plateaux d'une balance un corps quelconque inattaquable par l'eau et par le liquide, dont la densité est d et le volume $v(1+kt)$. On a l'équilibre par une tare π.

$$\pi = vd - v(1+kt)a.$$

2° On plonge le corps dans l'eau et l'on compense la perte de poids qu'il éprouve par un poids additionnel (P) dont la valeur dans l'air est $(P)(1-\sigma)$,

$$\pi = vd - v\frac{1+kt}{1+\Delta_t} + (P)(1-\sigma).$$

3° On plonge le corps dans le liquide dont on veut trouver la densité x et dont la dilatation est Δ'_t; on ajoute un poids additionnel (P') pour achever l'équilibre, et l'on a

$$\pi = vd - \frac{v(1+kt)}{1+\Delta'_t}x + (P')(1-\sigma)$$

et, en combinant ces trois équations,

$$v(1+kt)\left(\frac{1}{1+\Delta_t} - a\right) = (P)(1-\sigma),$$

$$v(1+kt)\left(\frac{x}{1+\Delta'_t} - a\right) = (P')(1-\sigma);$$

d'où

$$x = \frac{(P')}{(P)}\frac{1+\Delta'_t}{1+\Delta_t} + a\frac{(P)-(P')}{(P)}(1+\Delta'_t),$$

et approximativement

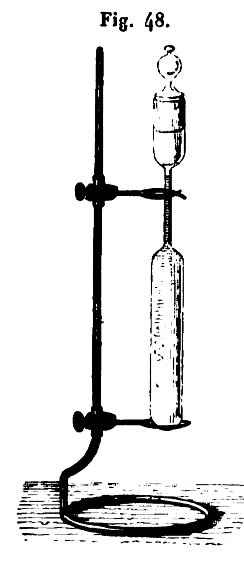
$$x = \frac{(P')}{(P)}(1+\Delta'_t - \Delta_t) + \frac{(P)-(P')}{(P)}a.$$

II. *Procédé du flacon.* — Cette méthode est la meilleure de

celles que l'on connaît; elle offre l'avantage de n'exiger qu'une petite quantité du liquide que l'on étudie. On doit opérer de la manière suivante, comme l'a fait Regnault [1].

Le flacon est formé par un tube mince de verre, prolongé par un conduit étroit et terminé par un goulot large que l'on ferme avec un bouchon rodé (*fig.* 48). On remplit cet appareil jusqu'au repère [2], puis on le plonge dans la glace fondante et, sans le laisser se réchauffer, on enlève avec un tortillon de papier joseph tout le liquide qui dépasse un trait marqué sur la tige. De cette manière, on introduit toujours dans le flacon un même volume v de liquide à zéro et dont le poids est vx si la densité est x, ou bien $\frac{v}{1+\Delta_0}$ si ce liquide est de l'eau. On fait les pesées comme précédemment, et, en négligeant les variations que la perte de poids du liquide éprouve dans l'air en se réchauffant pendant les pesées, on trouve les équations suivantes :

Fig. 48.



$$\pi = F + \frac{v}{1+\Delta_0} - va,$$

$$\pi = F + vx - va + (P')(1-\sigma),$$

$$\pi = F + (P)(1-\sigma);$$

on en tire

$$x = \frac{(P)-(P')}{(P)}\frac{1}{1+\Delta_0} + \frac{(P')}{(P)}a,$$

---

(1) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 330; 1843.

(2) On remplit ce flacon à l'aide d'un entonnoir capillaire qui traverse la partie effilée, l'air contenu dans le flacon s'échappe par l'espace annulaire extérieur. De même, on vide le flacon par un siphon capillaire, l'air s'introduit par le siphon, le liquide s'échappe par l'espace annulaire.

ou approximativement

$$x = \frac{(P)-(P')}{(P)}(1-\Delta_0) + \frac{(P')}{(P)}a.$$

Quand on veut déterminer la densité d'un liquide aisément décomposable, et qu'il est nécessaire d'opérer très rapidement, on ne peut s'astreindre à exécuter toutes les manipulations précédentes; on prend alors un flacon à goulot moyennement large dont le col porte un point de repère. On remplit le flacon jusqu'à ce trait et on le ferme avec un bouchon à l'émeri. Dans ce cas on ne refroidit pas à zéro, et les équations qui donnent la densité x sont un peu plus compliquées que les précédentes. On a, en désignant par Δ_t la dilatation de l'unité de volume d'eau de 4° à t°, Δ'_t celle de l'unité de volume du liquide de zéro à t°, par k le coefficient de dilatation cubique du verre,

$$\pi = F + \frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t} - v(1+kt)a,$$

$$\pi = F + \frac{v(1+kt)}{1+\Delta'_t}x - v(1+kt)a + (P')(1-\sigma),$$

$$\pi = F + (P)(1-\sigma);$$

d'où l'on tire

$$v(1+kt)\left(\frac{1}{1+\Delta_t} - a\right) = (P)(1-\sigma),$$

$$v(1+kt)\left(\frac{x}{1+\Delta'_t} - a\right) = [(P)-(P')](1-\sigma)$$

et enfin

$$x = \frac{(P)-(P')}{(P)}\,\frac{1+\Delta'_t}{1+\Delta_t} + \frac{(P')}{(P)}a(1+\Delta'_t),$$

ou, au degré d'approximation suffisant,

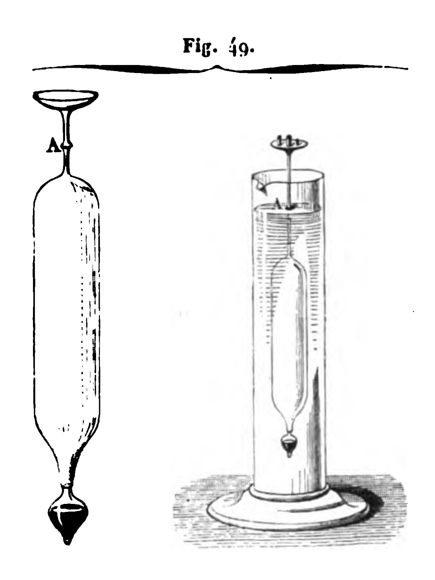
$$x = \frac{(P)-(P')}{(P)}(1+\Delta'_t-\Delta_t) + \frac{(P')}{(P)}a.$$

Il faut donc, pour effectuer la correction, connaître au moins

d'une manière approximative la dilatation Δ'_t du liquide que l'on étudie.

III. *Procédé de l'aréomètre.* — L'aréomètre de Fahrenheit (¹) (*fig.* 49) est tout semblable à celui de Nicholson; on

Fig. 49.



le fait ordinairement en verre. On le pèse d'abord dans une balance : il a un poids A; on le plonge ensuite dans le liquide et l'on y ajoute un poids p pour reproduire l'affleurement; alors l'appareil pèse $A + p$, et, puisqu'il est en équilibre, ce poids est celui du liquide déplacé.

En répétant la même expérience avec l'eau, il faut un poids additionnel p'; $A + p'$ est le poids d'un volume d'eau égal à celui de l'aréomètre, et l'on a

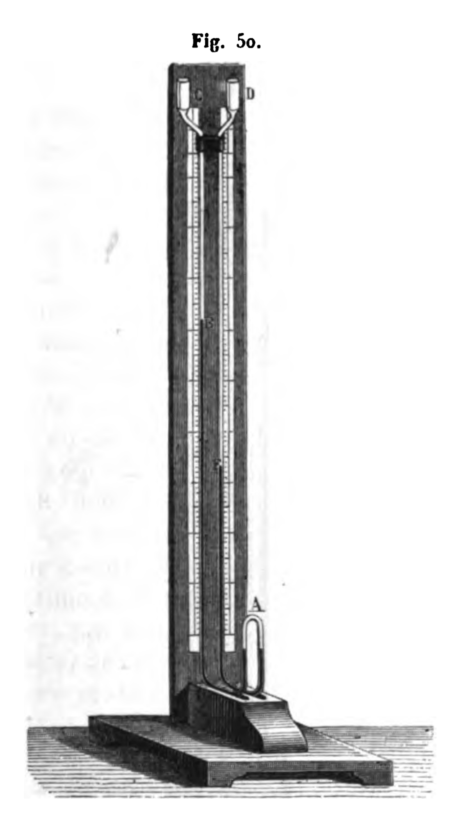
$$d = \frac{A + p}{A + p'}.$$

Cet aréomètre n'est pas un appareil assez précis pour qu'il y ait intérêt à effectuer les corrections relatives à la dilatation.

(¹) Fahrenheit, *Philosophical Transactions*, t. XXXIII, p. 140.

IV. On emploie quelquefois une quatrième méthode qui est extrêmement simple et commode et qui n'exige aucune pesée: elle est fondée sur le principe des vases communiquants. Deux tubes allongés verticaux CE, DF (*fig.* 50), fixés sur une même planche divisée, descendent verticalement, se recourbent vers

Fig. 50.



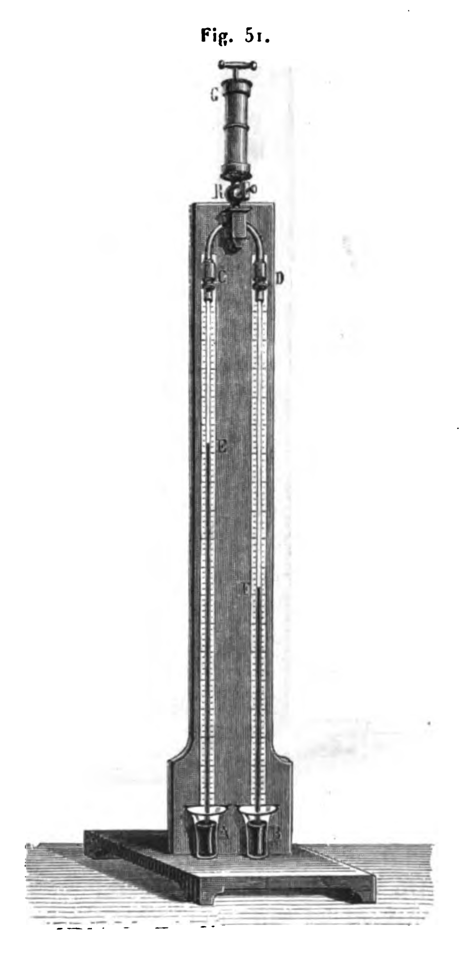
le bas en deux branches ascendantes plus courtes qui se réunissent en A. On verse dans l'un de l'eau pure et dans l'autre le liquide qu'on veut lui comparer; on obtient ainsi deux colonnes liquides séparées l'une de l'autre par un espace plein d'air comprimé en A; et, si l'on fait en sorte que les deux niveaux dans cet espace soient les mêmes des deux côtés, les hauteurs des liquides au-dessus de ces points dans les grandes

branches sont en raison inverse des densités; on a

$$\frac{d}{1} = \frac{h'}{h}.$$

Le dispositif de l'appareil peut être différent (*fig.* 51); les

Fig. 51.



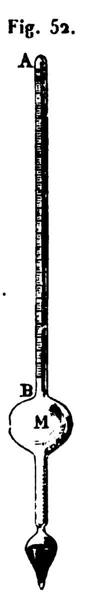
deux tubes plongent séparément par leur base dans des godets A et B que l'on remplit des deux liquides; ils sont réunis par le haut et mis en rapport avec une petite pompe aspirante GR.

Au moment où l'on fait le vide, les deux niveaux s'élèvent jusqu'en E et en F ; et, s'ils sont les mêmes dans les godets, les hauteurs EA et FB sont encore en raison inverse des densités.

La méthode employée par Dulong et Petit pour obtenir la dilatation absolue du mercure est encore une variante de ce procédé.

ARÉOMÈTRES A POIDS CONSTANT ([1]). — Les aréomètres de Fahrenheit et de Nicholson sont disposés de manière à s'enfoncer toujours d'une même quantité dans les liquides : ce sont des appareils à volume constant. On les charge d'ailleurs de poids différents pour obtenir le même affleurement dans les divers liquides : ils sont donc à poids variable. On a construit d'autres aréomètres avec des conditions inverses : à volume variable et à poids constant. Ce sont des tubes de verre (*fig.* 52) lestés dans le bas par du plomb ou du mercure, renflés en M au-dessus du contre-poids, et terminés par une tige cylindrique AB dont le diamètre extérieur est aussi régulier que possible. Cette tige est creuse et porte, sur une bande de papier collée à l'intérieur, la graduation de l'appareil. Plongés dans différents liquides, ces instruments affleurent à des hauteurs inégales; ils peuvent conséquemment servir à des usages multiples que nous allons faire connaître.

Fig. 52.



VOLUMÈTRES. — Ils peuvent servir à mesurer les densités des liquides. Plongeons l'un d'eux dans l'alcool, par exemple; il perd tout son poids P, puisqu'il flotte, et c'est le poids du volume v de l'alcool qu'il déplace; plongé dans l'eau, c'est encore le même poids P qu'il perd, mais c'est un autre volume v'

([1]) On attribue d'ordinaire l'invention de cette sorte d'aréomètre à Hypathie, qui vivait au IVe siècle. Il semble toutefois que des appareils de ce genre aient déjà été employés par Archimède.

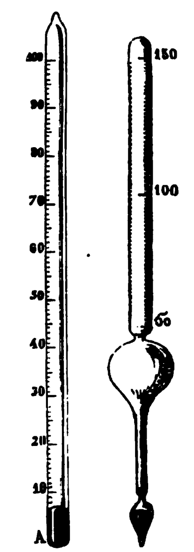
qu'il déplace. Comme les densités sont en raison inverse des volumes occupés par un même poids, on a

$$d = \frac{v'}{v}.$$

La seule chose qu'il y ait à faire pour graduer l'instrument sera donc de mesurer et de marquer sur la tige le volume compris entre chaque point et la base de l'aréomètre.

Pour avoir ces volumes aisément et sûrement, il suffit de donner à l'appareil une forme géométrique simple; c'est dans ce but que Gay-Lussac (¹) prit un tube de verre sans renflement, choisi parmi les plus cylindriques (*fig.* 53). Il le fermait en A et traçait sur la surface, à partir de la base, des divisions équidistantes qui sont proportionnelles aux volumes; il y versait ensuite la quantité de mercure nécessaire pour le faire enfoncer dans l'eau jusqu'au point 100 et fermait le sommet à la lampe. Supposons que l'instrument affleure dans un liquide à la division 75, la densité sera $\frac{100}{75}$, et en général $\frac{100}{n}$. Tel qu'il est figuré ci-contre, l'appareil ne peut mesurer que les densités plus grandes que celles de l'eau; mais, en plaçant le point 100 un peu plus bas et en prolongeant la division au-dessus, il pourra être employé pour les liquides moins denses que l'eau. On voit que l'appareil ne mesure pas directement les densités, mais les volumes du même poids; il se nomme *volumètre* pour cette raison. Mais il est très facile de faire à l'avance le calcul de la densité correspondant à chaque affleurement et d'en inscrire la valeur à côté de chaque division.

Fig. 53. Fig. 54.



Bien que la forme des aréomètres soit généralement plus

(¹) Voir *Traité de Physique* de Biot, t. Iᵉʳ.

compliquée, on peut les graduer tous comme le volumètre précédent; seulement le renflement qu'ils portent, et qui est destiné à les rendre moins longs, rend l'opération plus difficile. Voici comment on peut opérer. On leste l'instrument avec un contre-poids provisoire qui le fait affleurer dans l'eau au bas de la tige et lui donne un poids total p. On y ajoute ensuite des quantités p, $2p$ de mercure, ce qui double ou triple le poids, et aussi les volumes plongés dans l'eau. Ainsi les trois affleurements successifs correspondent à des volumes 1, 2, 3. On y marquera les divisions 50, 100, 150 (*fig.* 54); on divisera les intervalles qui les séparent en 50 parties égales, et enfin on donnera à l'appareil un poids définitif $2p$. Il s'arrêtera au point 100 dans l'eau, et on l'emploiera comme le volumètre précédent.

Aréomètres de Baumé ([1]). L'aréomètre ayant cette propriété d'enfoncer plus ou moins dans les liquides différents est éminemment propre à donner des indications sur leur composition. Les acides à divers degrés de concentration, les sirops plus ou moins chargés, les alcools plus ou moins mêlés d'eau peuvent être étudiés par ce procédé. Baumé gradua d'une manière uniforme un appareil marquant zéro dans l'eau et 15 dans un liquide composé de 15 parties de sel et 85 d'eau. La division était ensuite prolongée au delà. Cet appareil marque 66° dans l'acide sulfurique monohydraté, 36 dans l'acide azotique, etc. Quand il faut comparer des substances moins denses que l'eau, on fait inversement la graduation : on marque zéro dans une dissolution à $\frac{10}{100}$ de sel marin et 10 dans l'eau, puis on prolonge la division en remontant; c'est le pèse-liqueur qui indique 36 dans l'alcool du commerce. Cet instrument est très répandu; malheureusement les indications qu'il fournit sont purement conventionnelles et ne rappellent rien ni de la densité ni de la composition des liquides qui lui sont soumis.

([1]) Baumé, *Avant-coureur*, 1768, nos 45, 50, 51, 52, et 1769, n° 2; *voir* aussi *Éléments de Pharmacie* de Baumé. On consultera avec profit au sujet de cet appareil une Brochure *Sur la vérification de l'aréomètre de Baumé*, par MM. Berthelot, Coulier et d'Almeida; Paris, 1873.

ALCOOMÈTRE CENTÉSIMAL. — Gay-Lussac [1] fit de l'aréomètre une application plus rationnelle : il le gradua de manière à indiquer d'une manière précise les proportions d'eau et d'alcool absolu que renferment les mélanges du commerce. Cet appareil est connu sous le nom d'*alcoomètre centésimal.*

On prépare divers mélanges en mettant dans des vases gradués 0,10; 0,20; 0,30,..., 1,00 d'alcool absolu, puis on achève de les remplir avec de l'eau distillée, ce qui fait un volume total égal à 1. On plonge d'abord l'aréomètre dans l'alcool absolu, on le leste de façon qu'il s'y enfonce en totalité et l'on marque 100 au point d'affleurement. On le plonge ensuite successivement dans les divers mélanges, et sur les affleurements successifs on marque la proportion d'alcool en volumes que les dissolutions contiennent, c'est-à-dire 10, 20, 30,.... Les divisions que l'on obtient de cette manière ne sont pas égales; mais, comme leurs différences ne sont pas fort grandes, on les subdivise en 10 parties équidistantes, et l'on admet que le volume d'alcool d'une solution est exprimé en centièmes par le numéro d'ordre du trait affleurant. Ainsi, quand il est 25, la liqueur contient $\frac{25}{100}$ de son poids d'alcool.

Toutes ces déterminations ont été faites à 15 degrés; mais la question se complique quand la température varie, car les densités changent et changent inégalement pour les différents mélanges. La graduation, qui était exacte à 15°, cesse de l'être à d'autres températures. Alors Gay-Lussac a étudié les variations de l'appareil, les a réduites en Tables, et, quand on veut avoir l'analyse exacte d'un mélange alcoolique, on prend : 1° la température, 2° le point d'affleurement, et l'on cherche dans un barême calculé la proportion d'alcool. C'est sur ces indications que l'on perçoit les droits de douane proportionnellement à l'alcool contenu dans le liquide.

Un alcoomètre étant difficile à graduer, on a établi d'abord un étalon auquel se rapportent tous les autres. Soit AB cet étalon (*fig.* 55). Si l'on construit un appareil plus petit, et que A′ et B′ soient les affleurements dans l'eau et dans l'alcool

---

[1] GAY-LUSSAC, voir *Instruction pour l'usage de l'alcoomètre centésimal*; Paris, 1824.

déterminés directement, les divisions intermédiaires devront partager proportionnellement AB et A'B'.

On construit sur un carton la figure ABO, dont la base représente l'alcoomètre étalon, et l'on place en A'B', parallèlement à AB, une feuille de papier sur laquelle sont tracées les divisions extrêmes A'B'; on marque les divisions intermédiaires aux points d'intersection des secondes avec A'B' : il ne reste qu'à rouler la feuille de papier A'B', à l'introduire dans

Fig. 55.

la tige creuse de l'aréomètre et à la fixer à la cire, de façon que ses extrémités soient en regard des points d'affleurement déjà marqués sur la tige.

MESURE DE LA CAPACITÉ D'UN VASE. — On a vu, en s'occupant des dilatations, combien il est important de connaître exactement la capacité d'un vase. Cette question se présente à chaque pas dans la Physique, et l'on ne peut la résoudre avec précision qu'en y introduisant les mêmes corrections que dans la mesure des densités.

On pèse le vase plein d'eau à t^o et l'on a, comme précédemment, en disignant la tare par π,

$$\pi = \mathrm{F} + \frac{v(1+kt)}{1+\Delta_t} - v(1+kt)a.$$

On vide le vase et, le remettant dans la balance, on y ajoute, pour rétablir l'équilibre, un poids apparent (P) $(1-\sigma)$,

$$\pi = \mathrm{F} + (\mathrm{P})(1-\sigma).$$

En retranchant ces équations, on obtient, pour déterminer v, la relation

$$v(1+kt)\left(\frac{1}{1+\Delta_t}-a\right)=(P)(1-\sigma).$$

Cette méthode atteint une précision très grande quand la capacité que l'on veut mesurer est considérable ; si, par exemple, elle est égale à 1^{lit} et que la balance soit sensible à 1^{mgr}, l'erreur ne dépasse pas le volume de 1^{mgr} d'eau, c'est-à-dire 1^{mmc}, et n'atteint que la $\frac{1}{1000000}$ partie de la capacité totale. Cette erreur serait relativement très grande s'il s'agissait de jauger un tube capillaire dont le volume total fût comparable à 1^{mmc}. Mais on augmente la sensibilité de la méthode en jaugeant avec du mercure ; l'équation précédente devient, dans ce cas,

$$v(1+kt)\left(\frac{D}{1+\Delta_t}-a\right)=(P)(1-\sigma),$$

D et Δ_t représentant la densité et la dilatation du mercure. Si le tube a été rempli à zéro, on a plus simplement

$$v(D-a)=(P)(1-\sigma).$$

Dans la plupart des cas, on pourra négliger a, qui est beaucoup plus petit que D, puisqu'il est égal à 0,001293. Si l'on veut se rendre compte de la précision des mesures que l'on exécute ainsi, il suffit de remarquer qu'une balance sensible à 1^{mgr} apprécie un volume de mercure pesant 1^{mgr} et qui est $\frac{1}{13,596}$ ou 0^{mmc},07.

Densité des principaux corps simples à l'état solide [1].

Aluminium...	fondu...............	2,50
	laminé..............	2,67
Antimoine.........................		6,702 à 6,86
Argent............................		10,47 à 10,54
Arsenic sublimé...................		5,75
Bismuth.....	fondu...............	9,8
	travaillé............	9,75
Bore cristallisé..................		2,68

[1] Tableau dressé d'après les nombres du *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz.

Densité des principaux corps simples à l'état solide (suite).

Cadmium	fondu	8,60
	laminé	8,69
Carbone	anthracite	1,3 à 1,8
	diamant	3,52 à 3,53
	graphite	2,1 à 2,2
Chrome	ordinaire	6
	cristallisé	6,8
Cobalt (fondu)		8,68
Cuivre	déposé électriquement	8,91
	laminé	8,95
Étain	fondu	7,285
	laminé	7,293
Fer	fondu	7,25
	forgé	7,4 à 7,9
Iode		4,498
Iridium fondu		21,15
Lithium		0,59
Magnésium		1,75
Manganèse		7,138 à 7,206
Mercure solide		14,391
Nickel	fondu	8,279 à 8,38
	forgé	8,666 à 8,82
Or	fondu	19,258
	écroui	19,367
Osmium		21,3 à 21,4
Phosphore		1,83
Platine	fondu	21,15
	martelé	21,7
Plomb		11,352 à 11,445
Potassium		0,865
Sélénium cristallisé		4,46 à 4,509
Silicium graphitoïde		2,49
Sodium		0,972
Soufre prismatique		1,98
Tellure		6,258
Thallium		11,862
Tungstène		18 environ
Uranium		18,4
Zinc	fondu	6,862
	martelé	7,2
Zirconium cristallisé		4,15

Densité de divers minéraux (1).

Ambre	1,06 à 1,11
Béryl	2,67 à 2,71
Corindon	4
Quartz	2,65
Émeraude	2,69 à 2,74
Idocrase	3,37 à 3,39
Malachite	3,92 à 4
Obsidienne	2,36
Rubis spinelle	3,55 à 3,61
Tourmaline	3,03 à 3,13
Topaze	3,51 à 3,55
Albâtre calcaire	2,69 à 2,78
» gypseux	2,26 à 2,32
Basalte	2,78 à 3,10
Granite	2,63 à 2,75
Gypse	2,17 à 2,20
Marbres calcaires	2,65 à 2,74

Autres solides.

Flint-glass	3,33
Verre de Saint-Gobain	2,49
Porcelaine de Sèvres	2,14
Bois de hêtre	0,85
Sapin	0,63
Peuplier	0,38
Liège	0,24

Densité de quelques liquides.

Eau à 4°	1,000
Acide cyanhydrique	0,696
Aldéhyde	0,805
Huile d'olive	0,915
Alcool	0,815
Esprit-de-bois	0,821
Essence de térébenthine	0,870
Eau de mer	1,026

(1) D'après Damour (voir *Annuaire du Bureau des Longitudes*, 1885, p. 607 à 610).

Densité de quelques liquides (suite).

Acide nitrique	1,517
Sulfure de carbone	1,293
Acide sulfureux	1,491
Protochlorure de phosphore	1,616
Mercuramyle	1,663
Acide sulfurique	1,841
Bichlorure d'étain	2,267
Mercuréthyle	3,069
Brome	3,187
Alcool thallique	3,50
Mercure	13,596

CHAPITRE VII.

DE LA DENSITÉ DES GAZ.

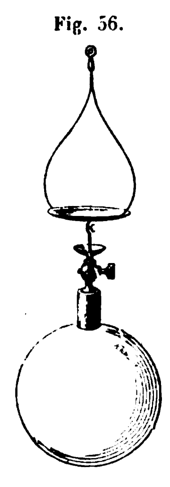
Méthode de Biot et Arago. — Méthode de Regnault. — La densité des gaz est variable avec la pression; — avec la température. — Mesure indirecte de la dilatation des gaz. — Poids d'un volume de gaz à zéro et 760mm. — Poids d'un volume de gaz sec ou humide à $t°$ et à la pression H. — Variation du poids des gaz avec la latitude ou l'altitude.

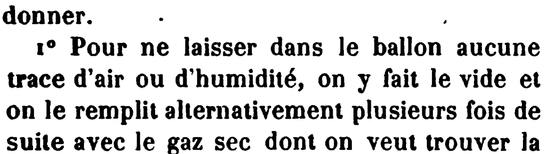
On appelle ordinairement *densité d'un gaz* le rapport de sa masse à celle d'un égal volume d'air pris dans les mêmes circonstances de température et de pression, ou, ce qui revient au même, le rapport des poids correspondants.

Définie avec cette généralité, la densité ne peut être un nombre constant; car, si l'on prend à zéro et à 760mm les poids p et p' d'un même volume de gaz et d'air, la densité sera $\frac{p}{p'}$; mais, si l'on élève leur température jusqu'à $t°$ et leur pression jusqu'à H, ces gaz se dilateront et se comprimeront inégalement. Par suite, les volumes qui étaient égaux cesseront de l'être, ou, ce qui revient au même, le rapport des poids de volumes égaux changera, et la densité variera avec t et H. Cependant, comme la loi de Mariotte est sensiblement vraie pour la plupart des gaz et que leurs divers coefficients de dilatation sont à peu près égaux dans des limites assez larges, leur densité éprouve des variations généralement assez faibles pour qu'on les puisse négliger. Néanmoins, pour rester dans des termes plus exacts, nous ne supposerons pas que la densité d'un gaz soit constante, et nous la mesurerons dans un cas bien défini, en prenant le rapport des poids de volumes égaux de ce gaz et d'air à la température de zéro et sous la pression de 760mm.

MÉTHODE DE BIOT ET ARAGO [1]. — Après cette définition, nous allons étudier les procédés qui ont été employés pour obtenir ces densités. Le premier travail précis fut exécuté par Biot et Arago : en voici le principe. On prend un ballon de verre à robinet dont la capacité est de 5 ou 6^{lit} (*fig.* 56). On y fait le vide et on le pèse. Ensuite on le remplit de gaz, et l'augmentation de poids est égale au poids du gaz introduit. On répète la même opération avec l'air, et, en divisant l'un par l'autre les poids du gaz et de l'air qui ont successivement rempli la capacité du ballon, on obtient la densité. Cette méthode est celle du flacon. Rien n'est plus simple en principe, mais rien n'est plus compliqué en fait, comme on va le voir par les détails que nous allons donner.

Fig. 56.





1° Pour ne laisser dans le ballon aucune trace d'air ou d'humidité, on y fait le vide et on le remplit alternativement plusieurs fois de suite avec le gaz sec dont on veut trouver la densité ; puis, ayant fait une dernière fois le vide avec le plus grand soin, on ferme le robinet en mesurant au même moment, par un thermomètre placé tout près du ballon et par l'éprouvette de la machine pneumatique, la température t et la pression h du gaz resté dans l'intérieur. Le poids de cette quantité de gaz est $\frac{x(1+kt)}{1+\alpha t}\frac{h}{760}$, si l'on désigne par x le poids inconnu du même gaz qui remplirait le même ballon à zéro et à 760^{mm}.

2° On suspend le ballon ainsi préparé au plateau d'une balance sensible et l'on trouve un poids apparent $(P')(1-\sigma)$. Il est évident que le poids vrai (P) du ballon est égal à $(P')(1-\sigma)$ diminué du poids du gaz resté qui est $\frac{x(1+kt)}{1+\alpha t}\frac{h}{760}$, et augmenté du poids E de l'air déplacé

$$(P) = (P')(1-\sigma) - \frac{x(1+kt)}{1+\alpha t}\frac{h}{760} + E.$$

[1] BIOT et ARAGO, *Mémoires de l'Académie des Sciences ;* 1806.

Pour calculer E, on note, au moment même de la pesée : 1° la pression atmosphérique H′ ; 2° la température t' ; 3° la force élastique f' de la vapeur d'eau. L'atmosphère étant alors composée d'air sec dont la pression est $H' - f'$, et de vapeur dont la tension est f', le poids perdu est

$$E = \frac{y(1+kt')}{1+\alpha t'} \frac{(H' - \frac{3}{8}f')}{760} + e;$$

y désigne le poids de l'air normal qui remplirait le ballon à zéro et e la perte de poids de la matière du ballon ; nous la supposerons constante, à cause de sa faible valeur.

En remplaçant E dans l'équation précédente, le poids (P) du ballon vide et pesé dans le vide sera

$$(P) = (P')(1-\sigma) + \frac{y(1+kt')}{1+\alpha t'} \frac{(H' - \frac{3}{8}f')}{760} - \frac{x(1+kt)}{1+\alpha t} \frac{h}{760} + e.$$

3° On remet le ballon en communication avec la source du gaz qu'on laisse entrer en ouvrant le robinet. Le ballon se remplit à une température t'' et sous une pression H″ ; il contient maintenant un poids total de gaz $\frac{x(1+kt'')}{1+\alpha t''} \frac{H''}{760}$.

4° On cherche de nouveau le poids apparent $(P''')(1-\sigma)$ du ballon ; on observe comme précédemment la pression barométrique H‴, la température t''', la force élastique f''', et l'on calcule, comme on l'a fait tout à l'heure, le poids vrai du ballon, qui est

$$(P) = (P''')(1-\sigma) + \frac{y(1+kt''')}{1+\alpha t'''} \frac{H''' - \frac{3}{8}f'''}{760} - \frac{x(1+kt'')}{1+\alpha t''} \frac{H''}{760} + e.$$

En retranchant ces deux valeurs de (P) l'une de l'autre, on a la relation

$$0 = [(P''') - (P')](1-\sigma) + \frac{y}{760} \left[\begin{array}{l} \frac{1+kt'''}{1+\alpha t'''}(H''' - \frac{3}{8}f''') \\ -\frac{1+kt'}{1+\alpha t'}(H' - \frac{3}{8}f') \end{array} \right] + \frac{x}{760} \left(\frac{1+kt}{1+\alpha t} h - \frac{1+kt''}{1+\alpha t''} H'' \right).$$

On recommencera ensuite la même série d'opérations en remplissant le ballon avec de l'air sec; elles se feront absolument de la même manière et conduiront à la même formule; mais les diverses valeurs des températures et des pressions seront différentes, et x sera remplacé par y, y étant toujours le poids de l'air normal remplissant le ballon à zéro. Nous aurons

$$0 = [(P_1''') - (P_1')](1 - \sigma) + \frac{y}{760}\left[\begin{array}{l} \dfrac{1 + kt_1'''}{1 + \alpha t_1'''}(H_1''' - \frac{3}{8}f_1''') \\ - \dfrac{1 + kt_1'}{1 + \alpha t_1'}(H_1' - \frac{3}{8}f_1') \end{array}\right] + \frac{y}{760}\left(\frac{1 + kt_1}{1 + \alpha t_1}h_1 - \frac{1 + kt_1''}{1 + \alpha t_1''}H_1''\right).$$

Ces deux équations permettront de trouver x et y, et l'on obtiendra la densité en divisant x par y. Il est évident que le facteur $(1 - \sigma)$ disparaîtra dans ce calcul, c'est-à-dire qu'il n'y aura à faire aucune correction sur les poids marqués.

On trouvera à la fin du Chapitre les densités mesurées par cette méthode, et l'on pourra s'assurer qu'elle a donné des résultats exacts. Il est même probable que, si des erreurs y sont visibles comme pour le cas de l'hydrogène, elles tiennent plutôt à l'impureté des gaz étudiés qu'aux expériences elles-mêmes.

La multiplicité des déterminations qu'il faut faire dans cette mesure des densités et le nombre des corrections qu'elles introduisent dans le résultat rendent ces recherches extrêmement délicates. Il est cependant impossible de négliger aucune de ces précautions sans être exposé à de graves erreurs. En effet, pour ce qui concerne les gaz que l'on enferme dans le ballon, ils prennent tous les volumes possibles quand leurs pressions changent, et ils se dilatent considérablement quand leurs températures s'élèvent. De là découle la nécessité absolue de déterminer avec toute la précision possible les températures et les pressions au moment même où l'on introduit ces gaz. D'un autre côté, la réduction au vide, qui avait une influence minime lorsqu'il était question des solides et des liquides, parce qu'elle était une fraction très petite du poids brut, devient capitale pour les gaz, parce que le poids de l'air déplacé est souvent

égal et quelquefois supérieur à celui du gaz enfermé dans le ballon. Cela oblige à mesurer très exactement cette perte de poids, et par conséquent à faire entrer en ligne de compte les variations atmosphériques avec autant de précision que les variations du gaz lui-même.

On peut dire que la méthode qui vient d'être exposée offre ce caractère spécial d'être simple en principe, mais fort complexe dans l'exécution, d'aborder le phénomène de front avec des appareils simples qui n'éliminent aucune erreur, sauf à le corriger d'une foule d'influences perturbatrices qui le modifient; et, comme chacune de ces corrections apporte son erreur propre, le résultat définitif est d'autant plus incertain que leur nombre est plus grand. On peut suivre une marche entièrement opposée, qui consiste à combiner les expériences de manière à annuler les causes d'erreur, afin de n'être plus obligé de les mesurer ni d'en tenir compte. Dans ce cas, les appareils peuvent se compliquer, mais les observations se simplifient et le degré de certitude du résultat est d'autant plus grand que l'on a mieux réussi à dégager le phénomène de tous les accidents qui le compliquent. Nous venons d'exposer la méthode qui laisse subsister toutes les causes d'erreur pour les calculer toutes; nous allons lui opposer maintenant celle qui les élimine toutes et qui n'a rien à corriger; elle a été imaginée et pratiquée par Regnault.

MÉTHODE DE REGNAULT (¹). — Regnault prend deux ballons de 10^{lit} environ, venant d'une même fabrique et soufflés de la même fonte afin d'être également hygroscopiques; il les choisit parmi ceux qui ont le volume le plus égal, et il fait disposer sur chacun d'eux une armature à robinet identique, scellée au minium. Une première opération a pour but de leur donner exactement le même volume extérieur. A cet effet, Regnault les emplit d'eau, les suspend aux plateaux d'une forte balance et, après les avoir équilibrés, il les plonge tous deux dans une grande cuve pleine d'eau. Tous les deux éprouvant des poussées qui

(¹) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 121, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

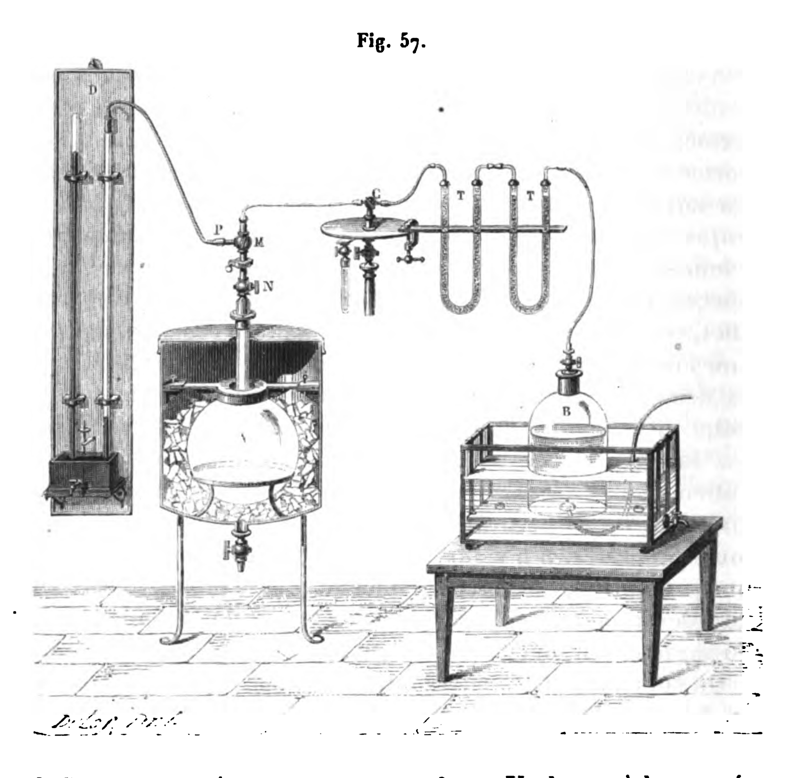
sont inégales, parce que l'un est toujours un peu plus grand que l'autre, l'équilibre est rompu au moment de l'immersion, et, pour le rétablir, il faut ajouter d'un côté un poids que l'on mesure et qui est égal à p. Regnault prépare alors un tube de verre fermé qui perde un poids p dans l'eau, il l'accroche à celui des ballons qui est le plus petit, et, en recommençant l'immersion, il constate que cette addition a rendu les deux poussées égales et par suite les deux volumes extérieurs identiques.

Ayant ainsi deux volumes égaux d'un même verre, il est évident que, si on les suspend dans l'air, vides ou non, mais fermés, aux deux plateaux d'une balance, ils éprouveront des pertes de poids égales et qui se détruiront, quelles que soient les variations de température, de pression et d'état hygrométrique de l'atmosphère, et alors même qu'ils condenseraient à leur surface une petite quantité de vapeur d'eau qui serait nécessairement la même pour l'un et pour l'autre. C'est, en effet, ce que Regnault a vérifié en équilibrant ces deux ballons une fois pour toutes et en les laissant suspendus dans l'air où ils demeurèrent en équilibre parfait pendant plus de quinze jours. Cela étant, si l'on vient à faire le vide ou à introduire du gaz dans l'un d'eux, la diminution ou l'augmentation de poids qui en résultera sera uniquement produite par le gaz enlevé ou introduit, et les pertes de poids des deux ballons demeurant toujours égales, il n'y aura pas à en tenir compte. Voilà donc une première cause d'erreur éliminée et une première correction devenue inutile. Il faut en faire autant de la température du gaz intérieur, et l'on y parviendra comme il suit.

On soutient par des supports convenables l'un des ballons en A (*fig.* 57), au milieu d'un vase en zinc plein de glace et muni d'un robinet pour laisser écouler l'eau de fusion. Au-dessus de la tubulure N de ce ballon se fixe, par un collier à gorge, un raccord M portant un robinet à trois voies et donnant issue à deux tubes, l'un P qui communique avec un baromètre différentiel D, l'autre MC qui conduit à un deuxième robinet à trois voies C par lequel on le met en relation, soit avec une machine pneumatique, soit avec le réservoir de gaz B, en passant par des tubes à dessiccation T, T. Au moyen de cette machine, et en dirigeant convenablement le robinet C, on en-

lève et l'on fait rentrer le gaz à plusieurs reprises successives; puis, après avoir fait une dernière fois le vide avec beaucoup de soin, on tourne le robinet M de manière à séparer le ballon de la machine pneumatique, tout en le laissant en communication avec le manomètre. On mesure au cathétomètre la différence h des deux niveaux, et l'on ferme le robinet N. Le

Fig. 57.



ballon contient à ce moment un volume V_0 de gaz à la température de zéro et sous la pression h. Après cela, on démonte le raccord M, et, le ballon étant enlevé, essuyé et accroché à l'un des plateaux de la balance pendant que l'autre est soutenu au second plateau, on établit l'équilibre avec de la grenaille. Aussitôt qu'on retire ce ballon du réfrigérant, il se réchauffe et se dilate; mais cela ne change rien à la quantité de gaz qu'il contient et n'influe pas sur sa pesée.

Regnault replace ensuite ce ballon au milieu de la glace, et il ouvre le robinet N. Alors le gaz pénètre dans l'intérieur du ballon, la pression totale devient égale à celle de l'atmosphère, que nous désignerons par H, et l'on a introduit ainsi un volume de gaz égal à V_0, à la température de zéro et sous la pression $H-h$. En reportant l'appareil dans la balance, on trouve une augmentation de poids P : c'est le poids du gaz entré dans le ballon.

Si ce même gaz était à la pression de 760^{mm}, le poids deviendrait $P\frac{760}{H-h}$.

En résumé, on a trouvé le poids du gaz qui remplit le ballon à zéro, sans avoir eu besoin de faire la correction du vide, de connaître l'état hygrométrique ni la température de l'atmosphère, et sans avoir mesuré la température du gaz. La seule correction qu'il y ait eu à faire a été de ramener la pression à 760^{mm}; mais, comme h est très petit, que H est toujours très près de 760^{mm}, cette correction est très faible, et les inexactitudes de la loi de Mariotte ne l'affectent pas sensiblement.

Ce que l'on a fait pour le gaz dont on veut obtenir la densité, on le répète ensuite pour l'air; on obtient de même $P'\frac{760}{H'-h'}$ pour le poids du même volume à zéro et à 760, et l'on a

$$D=\frac{P}{P'}\frac{H'-h'}{H-h}.$$

Les résultats des expériences les plus exactes se trouvent résumés dans le Tableau suivant :

	BIOT et ARAGO.	DULONG et BERZÉLIUS.	DUMAS et BOUSSINGAULT.	REGNAULT.
Air	1,00000	1,0000	1,0000	1,0000
Oxygène	1,10359	1,1026	1,1057	1,10563
Azote	0,96913	0,976	0,972	0,97137
Hydrogène	0,07321	0,0687	0,0693	0,06926
Acide carbonique	1,51961	1,5245	//	1,52901
Ammoniaque	0,59669	//	//	//
Acide chlorhydrique	1,24740	//	//	//

VARIATION DE LA DENSITÉ AVEC LA PRESSION ET LA TEMPÉRATURE. — I. Pour que la densité d'un gaz soit constante à toute température et à toute pression, il faut que ce gaz obéisse à la même loi de dilatation et de compressibilité que l'air : c'est ce que nous allons maintenant démontrer par l'expérience. Admettons que, après avoir vidé le premier ballon et l'avoir équilibré dans la balance avec le deuxième qui le tare, nous le reportions dans la glace, que nous y laissions rentrer du gaz jusqu'à augmenter la pression d'abord de h, ensuite de h_1, puis de $h_2, \ldots$, et qu'après chaque introduction nous déterminions les poids p, p_1, p_2 du gaz rentré. Supposons encore que nous répétions les mêmes mesures, sous les mêmes pressions, avec de l'air et que nous trouvions les poids p', p'_1, p'_2, les densités du premier gaz seront

$$\frac{p}{p'}, \quad \frac{p_1}{p'_1}, \quad \frac{p_2}{p'_2}, \quad \ldots,$$

aux pressions

$$h, \; h_1, \; h_2, \; \ldots.$$

Or, pour l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et en général pour les gaz qui suivent la loi de Mariotte, les poids p, p_1, p_2 sont à peu près proportionnels aux pressions : il en est de même pour les poids correspondants p', p'_1, p'_2 de l'air; par conséquent les densités de ces gaz doivent rester sensiblement constantes aux pressions h, h_1, h_2; c'est ce que l'expérience vérifie. Mais, quand il s'agit de l'acide carbonique et en général des gaz voisins de leurs points de liquéfaction, les poids p, p_1, p_2 croissent plus rapidement que les pressions; il doit en être de même des densités. Les nombres suivants, que nous devons à Regnault, mettent ce résultat en évidence pour l'acide carbonique :

Température.	Pression.	Densité.
o	mm	
0	224,00	1,52145
0	374,13	1,52366
0	760,00	1,52910

II. Il a été prouvé que le coefficient de dilatation de l'acide carbonique est plus grand que celui de l'air, et il en résulte que la densité de ce gaz doit diminuer quand la température

s'élève. Soit, en effet, p le poids d'acide carbonique contenu à zéro dans le ballon, il deviendra à T° et sous la même pression $\frac{p(1+kT)}{1+\alpha T}$. De même, le poids p' de l'air contenu à zéro dans le même ballon deviendra $\frac{p'(1+kT)}{1+\alpha' T}$ à T°, et la densité de l'acide carbonique sera, à zéro,

$$d_0 = \frac{p}{p'};$$

à T°,

$$d_T = \frac{p}{p'} \frac{1+\alpha' T}{1+\alpha T};$$

et, comme le coefficient α est plus grand que α', d_T devra être plus petit que d_0. Pour justifier cette conséquence expérimentalement, on conserve la méthode de Regnault; mais, au lieu de placer le ballon dans la glace pendant qu'on le remplit de gaz, on le plonge dans une étuve pleine de vapeur d'eau bouillante et l'on trouve la densité à 100°, comme on l'avait primitivement obtenue à zéro. L'expérience a donné le résultat suivant :

A zéro................ 1,52910
A 100°................ 1,52418

III. Dans l'étude de la loi de Mariotte, nous avons annoncé, sans démonstration, que les gaz aisément liquéfiables, qui s'écartent beaucoup de la loi aux températures ordinaires, s'en rapprochent à mesure qu'on les échauffe : les expériences sur la densité peuvent être employées pour établir ce fait. Nous venons, en effet, de montrer qu'à la température de zéro l'acide carbonique offre des densités croissant avec la pression, parce qu'il est très compressible. Si donc, à 100°, la compressibilité de ce gaz diffère moins de celle de l'air qu'à la température de 0°, sa densité croîtra moins rapidement avec la pression; et s'il se comprime exactement comme l'air, il aura une densité constante. Regnault a trouvé à 100° les nombres suivants :

Température.	Pressions.	Densités.
100°	383mm	1,52410
100	760	1,52418

N'ayant constaté aucune variation sensible de la densité entre 383^{mm} et 760^{mm}, Regnault conclut donc que la loi de Mariotte ne s'écarte pas sensiblement d'être vraie pour l'acide carbonique à 100°, jusqu'à la pression de 760^{mm}. Des mesures directes qui ont été effectuées récemment sur ce gaz, et sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement, ont prouvé qu'en effet l'acide carbonique s'écarte beaucoup moins de la loi de Mariotte à 100° qu'à zéro, sans que toutefois cet écart cesse d'être mesurable même aux pressions inférieures à 760^{mm}.

MESURE DE LA DILATATION DES GAZ PAR LEUR DENSITÉ. — Après qu'on a trouvé le poids $\frac{PH}{H-h}$ d'un gaz contenu dans le ballon à zéro sous la pression H, on peut mesurer sa dilatation en portant le ballon dans la vapeur d'eau à la température T. En ouvrant le robinet pendant un temps très court, une portion du gaz s'échappe, la pression redevient H et le poids diminue d'une quantité π que l'on mesure, et qui est la différence entre le poids primitif $\frac{PH}{H-h}$ et le poids $\frac{PH}{H-h}\frac{1+kT}{1+\alpha T}$ de la quantité qui reste après qu'on a chauffé. On a donc

$$\frac{PH}{H-h}\left(1-\frac{1+kT}{1+\alpha T}\right)=\pi,$$

équation qui peut servir à déterminer α. Regnault a obtenu par cette méthode les coefficients de dilatation suivants, sensiblement égaux à ceux qu'il avait directement mesurés :

Air.	Acide carbonique.
0,003665	0,0037119

POIDS D'UN VOLUME DE GAZ A $t°$ ET A H^{mm}. — La connaissance de la densité des gaz ne suffit pas pour les applications ; il faut pouvoir calculer le poids d'un volume quelconque de ces gaz dans toutes les circonstances possibles de température et de pression. Or il est clair qu'il suffirait pour cela de multiplier par la densité du gaz le poids d'un volume d'air égal, pris à la même température et à la même pression. Cherchons donc le

poids de 1^{cc} d'air normal, c'est-à-dire sec, à zéro et à 760^{mm}. Nous emploierons [1] le ballon compensé qui a servi à la recherche des densités; nous déterminerons le poids de l'air qu'il contient à zéro et sous la pression $H - h$, et nous aurons le poids X de l'air qui le remplit à 760^{mm} et à zéro par la formule

$$X = P \frac{760}{H - h}.$$

Ce poids étant trouvé, il n'y a plus qu'à mesurer son volume, c'est-à-dire celui du ballon à zéro; il faut donc jauger ce ballon. Bien que nous ayons fait connaître d'une manière générale la marche de cette opération, nous allons en suivre les détails dans ce cas particulier.

Après avoir laissé le ballon se remplir d'air atmosphérique, on le pèse ouvert sans le compenser par un ballon semblable; on obtient un poids apparent P'. Pour remplir ce vase avec de l'eau distillée, qui doit être privée d'air, on visse à son goulot un tube recourbé en siphon et plongeant dans un réservoir voisin plein d'eau bouillante. En chauffant d'abord le ballon, puis le laissant refroidir, une partie du liquide pénètre à l'intérieur; en chauffant de nouveau, l'eau introduite entre en ébullition, chasse l'air par un courant de vapeur, et, quand le ballon se refroidit, l'eau du réservoir pénètre par le siphon dans l'intérieur et le remplit exactement. Comme elle était bouillante, cette eau ne contient aucune trace d'air. On abandonne ensuite à lui-même l'appareil qui reste plein, on l'entoure d'une masse de glace et on le laisse en cet état pendant une nuit tout entière, afin d'être bien sûr que toute la masse prenne la température de la glace fondante. Le lendemain, on ferme le ballon, on l'essuie et on le pèse. Comme l'eau se contracte de zéro à 4° et qu'elle reprend à 9° seulement le volume apparent qu'elle avait à zéro, il n'y a aucun inconvénient à maintenir le ballon fermé et à le peser dans l'air après l'avoir laissé se réchauffer jusqu'à la température ambiante *t*, pourvu qu'elle soit inférieure à 9°. Le poids réel (E) de l'eau con-

---

(1) Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 151, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

tenue dans le ballon est alors égal au poids apparent trouvé P'', diminué du poids apparent du ballon P' et augmenté du poids de l'air atmosphérique déplacé par l'eau :

$$(E) = P'' - P' + \frac{X(1+kt)(H-\frac{3}{8}f)}{(1+\alpha t)760}.$$

Cette eau était à zéro quand elle remplissait le ballon ; mais, en multipliant son poids (E) par le volume $1+\Delta_0$ du gramme d'eau à zéro, on obtient le poids de l'eau qui, à la température de 4°, remplirait le volume V_0, et le nombre de grammes que contient ce poids exprime le nombre de centimètres cubes qui se trouvent dans V_0. On a

$$(E)(1+\Delta_0) = V_0.$$

On vient donc de trouver : 1° le poids X d'air normal qui remplit le ballon à zéro; 2° le volume V_0 qu'il occupe ; par conséquent, $\frac{X}{V_0}$ sera le poids en grammes de 1^{cc} d'air à zéro et à 760^{mm}. Le nombre trouvé par Regnault est

$$0^{gr},001293187.$$

Comme le poids de 1^{cc} d'eau est égal à 1^{gr}, le nombre 0,001293187 représente la densité de l'air par rapport à l'eau. Si l'on réduit ce nombre en fraction ordinaire, on trouve très sensiblement $\frac{1}{773}$, qui est fréquemment employé dans les calculs d'application. Le poids de 1^{lit} d'air est

$$1^{gr},293187.$$

En multipliant le poids trouvé pour l'air par la densité de chaque gaz [1], on forme le Tableau suivant des poids de 1^{lit}

---

[1] Pour les gaz qui attaquent les métaux à la température ordinaire, il faut éviter l'emploi des garnitures métalliques ; au lieu de mesurer la densité, on détermine alors directement le poids du litre de gaz étudié.

A cet effet, on remplace les ballons à robinet par de simples flacons en verre mince bouchés à l'émeri, et que l'on remplit par déplacement, suivant la méthode employée en Chimie, pour le chlore par exemple. On détermine alors l'excès positif ou négatif du poids du flacon plein de gaz sur le poids du

de chaque gaz à zéro et à 760^{mm} :

	gr
Air................	1,293187
Azote..	1,256157
Oxygène	1,429802
Hydrogène	0,089578
Acide carbonique....	1,977414

A une température t, sous la pression H, le poids de 1^{lit} d'air sec deviendra

$$1^{gr},293187\,\frac{H}{(1+\alpha t)\,760}.$$

Pour un gaz quelconque dont la densité est d, ce poids sera, si l'on suppose la densité constante,

$$1^{gr},293187\,\frac{Hd}{(1+\alpha t)\,760};$$

si le gaz est humide et que la force élastique de la vapeur soit f,

$$1^{gr},293187\,\frac{(H-f)d+\frac{5}{8}.f}{(1+\alpha t)\,760}.$$

VARIATION DU POIDS DES GAZ AVEC L'ALTITUDE ET LA LATITUDE. — Les poids des gaz sont soumis à une cause de variation qui n'atteint pas les solides et les liquides. On sait que la pesanteur augmente vers les pôles et qu'elle diminue vers l'équateur; on sait également qu'elle décroît quand on s'élève au-dessus de l'horizon. Les poids de diverses substances ne sont donc pas constants; mais les variations que leur font subir les changements de lieu ou d'altitude s'exerçant à la fois sur toutes les matières et indépendamment de leur nature, elles se produisent aussi bien sur les *poids* que sur les corps pesés, et le nombre de grammes qui exprime le poids d'un corps reste le même sur tous les points du globe. C'est pourquoi la balance

même flacon plein d'air, et il ne reste qu'à mesurer le volume du flacon par un jaugeage à l'eau. Le poids du litre d'air étant connu, on a alors tous les éléments nécessaires pour déterminer le poids du litre de gaz et, par suite, la densité.

peut être considérée comme un instrument de mesure déterminant les masses, par comparaison avec le *gramme-masse*. Ce qui varie, c'est la valeur du *gramme-poids*, qui change proportionnellement à la pesanteur. Nous avons démontré [1] que si l'accélération de la pesanteur est g au niveau de la mer et à la latitude de 45°, elle est exprimée, à une latitude λ et à une hauteur h, par la formule suivante, dans laquelle R représente le rayon moyen de la Terre :

$$g' = g\left(1 - \frac{2h}{R}\right)(1 - 0{,}002552\cos 2\lambda).$$

Cela posé, il faut remarquer que les gaz, pour être définis, devant être pris sous une pression convenue, on les ramène à la pression de 760mm de mercure. Mais il est évident qu'une telle colonne de mercure pèse plus au pôle qu'à l'équateur, et que les gaz soumis à sa pression se contractent quand elle pèse davantage et se dilatent quand elle pèse moins. En prenant un gaz sous la pression de 760mm de mercure, on le prend donc sous une pression variable, et, si elle est 1 à la latitude de 45° et à l'altitude de zéro, elle est dans un lieu quelconque, eten négligeant une quantité très petite,

$$p = 1 - \frac{2h}{R} - 0{,}002552\cos 2\lambda.$$

Comme, d'un autre côté, la masse de 1cc d'air varie proportionnellement à sa pression, cette masse changera de l'équateur au pôle proportionnellement à p.

Après avoir déterminé la masse du centimètre cube d'air à Paris, à une station dont la latitude et l'altitude étaient connues, on a calculé ce qu'elle devient à la latitude de 45° et au niveau de la mer, et l'on a trouvé

$$0^{\text{gr}},001292673;$$

la formule générale suivante donnera ensuite cette masse en grammes ou, ce qui revient au même, le poids en grammes à

(1) *Voir* t. I, 1er fascicule, ch. II.

une station quelconque sur le globe (1) :

$$a = 0^{gr},001292673\left(1 - \frac{2h}{R} - 0,002552 \cos 2\lambda\right).$$

(1) M. Broch (*Travaux du Bureau international des Poids et Mesures*, t. I, A. 55, 1881) a publié des Tables donnant les logarithmes du poids du litre d'air atmosphérique sec chargé de 0,0004 d'acide carbonique, à la pression de 1^{m} de mercure normal, aux températures normales de 0° à 30°, ainsi que des Tables des divers éléments nécessaires pour calculer le poids du litre d'air dans des conditions quelconques. Nous y renverrons le lecteur.

CHAPITRE VIII.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES VAPEURS ET DE LEUR DENSITÉ.

Propriétés des vapeurs. — Vapeurs non saturées. — Vapeurs saturées.
Étude des vapeurs non saturées. — Mesure de la densité des vapeurs. — Procédé de Gay-Lussac. — Modification de Hofmann. — Appareil de Regnault. — Procédé de M. Dumas. — Expériences de MM. Deville et Troost. — Méthode de M. Meyer. — Étude des propriétés des vapeurs d'après leur densité : 1° acides formique et acétique ; 2° eau ; 3° perchlorure de phosphore ; 4° chlorhydrate d'ammoniaque, etc. ; 5° soufre, chlore, brome et iode. — Densité des vapeurs saturées. — Expériences de Fairbairn et Tate. — Étude directe de la dilatation et de la compressibilité des vapeurs. — Expériences de M. Herwig.
Identité des gaz et des vapeurs. — Tableau de la densité des vapeurs.

PROPRIÉTÉS DES VAPEURS.

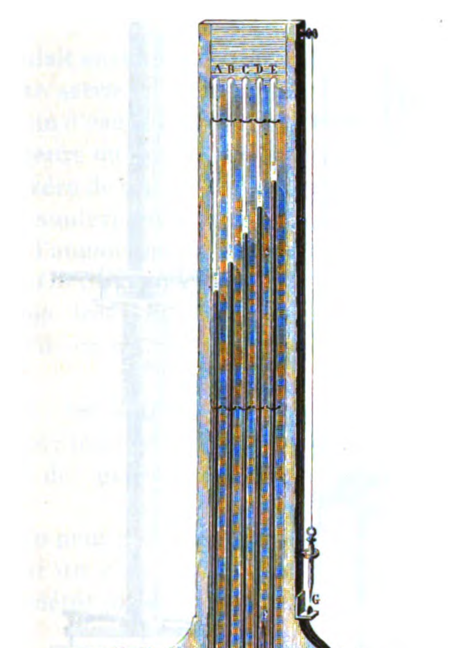
Supposons que l'on ait plongé dans une cuvette pleine de mercure deux baromètres bien purgés d'air et qu'on introduise dans l'un d'eux une petite quantité d'eau au moyen d'une pipette recourbée. Ce liquide montera au-dessus du mercure, et l'on verra le niveau s'abaisser d'une quantité variable avec la température, et qui sera de 17^{mm} environ à $20°$. La même expérience réussit avec tous les liquides, et il n'y a de différence entre eux que l'étendue de la dépression que l'on observe. L'abaissement du niveau est, par exemple, de 60^{mm} pour l'alcool et de 400^{mm} pour l'éther. On peut, en général, comparer les liquides sous ce rapport au moyen de l'appareil représenté (*fig.* 58).

L'analogie de cet effet avec celui qui résulte de l'introduction d'un gaz dans le baromètre étant évidente, on admet qu'une portion du liquide se transforme instantanément en vapeur, que cette vapeur possède une force élastique qui pèse

sur le mercure et se mesure par la dépression qu'il éprouve.

Nous devons chercher maintenant si l'analogie que nous venons de reconnaître entre les gaz et les vapeurs est complète, ou s'il existe entre eux des différences essentielles. Pour faire

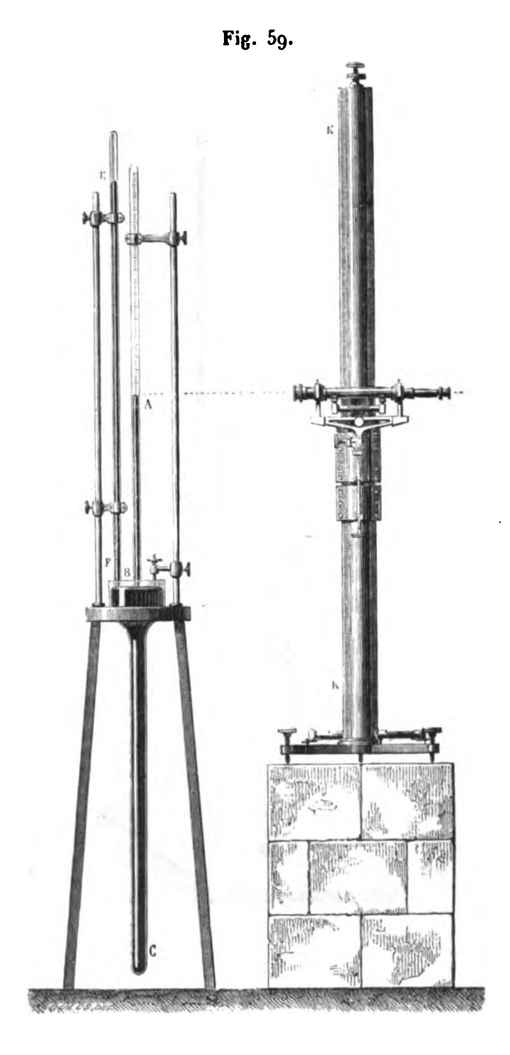
Fig. 58.



cette comparaison, il est avant tout nécessaire de distinguer deux cas : celui où la vapeur emprisonnée dans le tube n'est pas en contact avec un excès du liquide qui lui a donné naissance, et celui où une portion de ce liquide reste au-dessus du mercure. Nous traiterons d'abord le premier cas.

VAPEURS NON SATURÉES. — Nous nous servirons de l'appareil (*fig.* 59) qui a été employé déjà pour étudier la loi de Mariotte

Fig. 59.



à des pressions basses. Le tube à vapeur A, divisé dans toute sa longueur en parties d'égale capacité, est disposé de façon qu'on puisse progressivement le soulever ou l'abaisser, et me-

surer la dépression du mercure avec un cathétomètre. On reconnaîtra qu'en faisant varier le volume occupé par la vapeur on fait aussi varier sa pression, et que dans chaque cas le produit de ce volume par cette pression est sensiblement constant, c'est-à-dire que la loi de Mariotte s'applique aux vapeurs, comme elle s'applique aux gaz, et avec les mêmes restrictions.

Si l'on voulait ensuite mesurer la dilatation de ces vapeurs, on pourrait se servir du même appareil qu'on entourerait d'un manchon plein d'eau plus ou moins chaude; on terminerait la partie supérieure du baromètre A par un vaste réservoir; on l'emplirait à zéro de vapeur d'éther, par exemple. Après l'avoir échauffé, on soulèverait le tube jusqu'à reproduire la pression primitive, et l'augmentation de volume permettrait de calculer la dilatation. On trouverait ainsi que le coefficient de cette dilatation change très peu avec la nature et la pression des vapeurs, et qu'il est compris entre 0,00366 et 0,00380, comme pour les gaz.

A la vérité, ces déterminations n'ont jamais été faites de cette manière; mais les résultats que nous énonçons ont été obtenus par des expériences que nous ferons bientôt connaître.

Dès lors on peut conclure que les vapeurs qui ne sont pas mouillées par un excès de liquide sont caractérisées par les mêmes propriétés physiques que les gaz, que la formule générale

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = \text{const.}$$

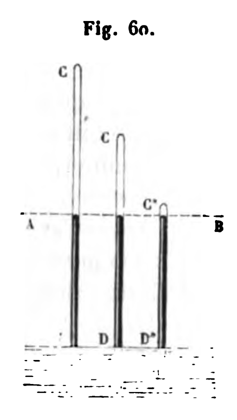
s'applique à cette nouvelle classe de corps comme elle s'appliquait aux gaz, avec le même degré d'exactitude, et que le coefficient α y prend des valeurs sensiblement égales à celles qui conviennent aux gaz.

VAPEURS SATURÉES. — Mais les choses ne se passent plus ainsi quand il reste dans le baromètre un excès de liquide.

I. Si l'on soulève le tube C dans ce nouveau cas (*fig.* 60), le niveau du mercure ne s'élève point : il reste constamment

à la même hauteur AB, c'est-à-dire que la pression de la vapeur ne change pas. Cela tient à ce qu'une nouvelle portion de liquide se vaporise aussitôt que l'espace superposé s'agrandit; si on l'augmente de *v*, il se forme un volume *v* de vapeur, et les choses continuent de se produire ainsi tant qu'il reste du liquide à vaporiser. Ainsi non seulement les vapeurs se forment instantanément dans le vide, comme nous l'avons vu; mais elles y prennent une force élastique indépendante du volume qu'elles occupent et qui est invariable quand la température est fixe.

Fig. 60.



II. Quand on vient ensuite à abaisser le tube, on détermine un effet inverse : la vapeur repasse à l'état liquide à mesure que l'espace qu'elle occupe décroît. S'il diminue de *v*, un volume *v* de vapeur se condense. Aussi voit-on le niveau rester fixe à la hauteur AB, et, quand le sommet du tube continuant à descendre atteint ce niveau, la vapeur a disparu, et le liquide s'est reformé en totalité. Cette expérience nous montre que non seulement la pression est invariable, mais qu'elle ne peut être augmentée par une réduction de volume. On dit qu'elle est *maximum*, que l'espace est *saturé* et que la vapeur est à l'état de *saturation*.

III. Si nous entourons l'appareil avec un manchon qu'on puisse remplir d'eau chaude, et si nous reproduisons les mêmes expériences à diverses températures maintenues constantes pendant chaque épreuve, nous trouvons dans chaque cas que la vapeur atteint une pression constante et maximum, mais qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. Elle croît très rapidement et indéfiniment avec cette température.

IV. Puisque cette tension maximum est indépendante du volume et qu'elle augmente avec la température, il faut conclure que la quantité pondérable de vapeur nécessaire pour saturer un espace donné est proportionnelle au volume, et

qu'à volume égal elle croît avec la température. On augmentera cette quantité en augmentant ce volume et cette température, soit séparément, soit à la fois, et, inversement, on a deux moyens pour ramener partiellement une vapeur saturée à l'état liquide : l'un est de diminuer son volume, l'autre est d'abaisser sa température.

V. Il y a deux moyens d'amener à l'état de saturation une vapeur non mouillée : 1° en la comprimant, car alors la tension augmente jusqu'à devenir égale à la force élastique maximum; 2° en diminuant sa température sans changer sa pression, car la tension maximum baisse avec cette température.

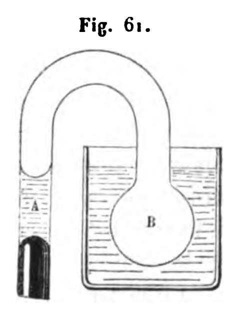
VI. Quand une vapeur non saturée passe d'une température t à une température t', et d'un volume v à un volume v', sa pression p se change en p', que l'on calcule par la relation

$$\frac{vp}{1+\alpha t} = \frac{v'p'}{1+\alpha t'}.$$

Mais cette formule n'est applicable que si la vapeur n'est pas trop voisine de la saturation; elle cesse de l'être quand p' devient égal à la pression maxima $f_{t'}$; si le calcul donne pour p' une valeur plus grande que $f_{t'}$, on doit en conclure que la vapeur a été en partie condensée en passant du volume v au volume v'.

VII. Il n'est pas nécessaire de refroidir tout l'espace occupé par une vapeur pour la condenser partiellement : il suffit d'abaisser la température d'une portion de la paroi du vase qui la contient. Admettons, par exemple, que le baromètre à vapeur soit terminé par une sphère B plongée dans l'eau froide à t° (*fig.* 61), et que le liquide placé en A soit à une température constante T supérieure à t. La vapeur se formera avec une tension maximum f_T, se répandra jusqu'en B, s'y refroidira et s'y condensera partiellement, puisqu'elle ne peut exister à t° qu'avec une force élastique f_t moindre que f_T. Après cette condensation, la pression ayant

Fig. 61.



diminué en A et étant plus petite que f_T, une nouvelle quantité de vapeur se formera, qui bientôt se liquéfiera à son tour en B. Il y aura donc une distillation de A vers B, jusqu'au moment où tout le liquide en excès aura été vaporisé en A, condensé en B, et où la force élastique sera f_t, correspondant à la température des parois refroidies. Cette conséquence, dont on a fait des applications importantes, est connue sous le nom de *propriété des parois froides*.

DENSITÉ DES VAPEURS.

Après avoir mis en évidence par quelques expériences élémentaires les propriétés caractéristiques des vapeurs, il convient de faire une étude approfondie des deux cas dont nous venons de reconnaître l'existence et de déterminer avec précision : 1° entre quelles limites les vapeurs non saturées peuvent être assimilées aux gaz parfaits; 2° comment s'effectue le passage, en apparence discontinu, de la vapeur non saturée à la vapeur saturée, du gaz parfait au liquide.

Puisque les vapeurs non saturées obéissent, au moins d'une manière approximative, aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, il doit être possible d'appliquer à l'étude de ces vapeurs les procédés mêmes qui ont servi à établir les lois des gaz : c'est-à-dire, d'une part, la méthode manométrique, si souvent employée par Regnault; d'autre part, la méthode des pesées, ou la détermination des densités sous diverses pressions et à diverses températures.

L'usage du manomètre n'est guère possible qu'à la température ordinaire, ou du moins tant qu'on ne s'en écarte pas beaucoup; la mesure des densités peut au contraire être poursuivie jusqu'à des températures très hautes, et par suite constitue la méthode propre à l'étude des vapeurs un peu éloignées de leur point de saturation. Nous allons apprendre à déterminer la densité des vapeurs.

On mesure la densité d'une vapeur, comme celle d'un gaz, par le rapport de son poids à celui d'un égal volume d'air pris à la même température et à la même pression.

Soit π le poids en grammes de v centimètres cubes de vapeur

à une température t et à une pression H; le poids p du volume d'air correspondant est connu par les expériences précédentes; il est donné par la formule

$$p = v\,(0{,}001293187)\,\frac{H}{(1+\alpha t)\,760}.$$

Dès lors, la densité de la vapeur est

$$(1) \qquad \rho = \frac{\pi}{p} = \frac{\pi(1+\alpha t)\,760}{v\,(0{,}001293187)\,H}.$$

Pour trouver la densité d'une vapeur, il faudra donc mesurer π, v, t et H et calculer ρ par la formule précédente. On aura ensuite à examiner si cette densité est constante ou si elle varie quand les circonstances de température et de pression changent.

Pour faire ces déterminations, trois méthodes ont été employées : la première, qui est due à Gay-Lussac, est spécialement applicable aux corps très volatils; elle consiste essentiellement à chercher le volume occupé par la vapeur d'un poids connu de liquide; la deuxième, imaginée par Dumas, s'applique à une température quelconque : on détermine le poids d'un volume de vapeur assigné d'avance; enfin la troisième méthode, due à MM. C. et V. Meyer, moins précise mais beaucoup plus rapide, consiste à déterminer le volume de mercure, d'alliage de Wood ou d'air atmosphérique déplacé par un poids connu de vapeur.

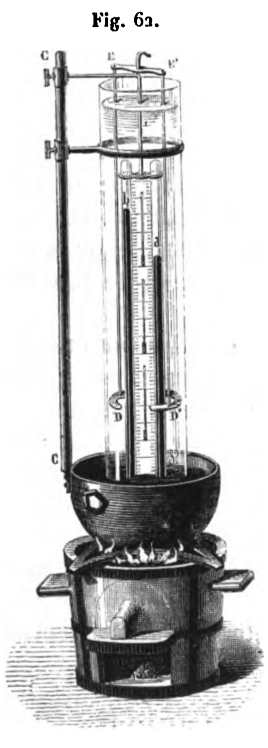
PROCÉDÉ DE GAY-LUSSAC. — MODIFICATION DE HOFMANN. — Une marmite en fonte F, qui contient du mercure et qui peut être placée sur un fourneau (*fig.* 62), sert de réservoir et de support à l'appareil tout entier. Une large éprouvette graduée AB, remplie elle-même de mercure, repose sur le fond de la marmite où elle est appuyée par un anneau de métal A, que porte une tige de fer CC; elle est enveloppée par un manchon de

(1) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXXX, p. 218; *voir* surtout BIOT, *Traité de Physique*, t. Ier.

verre qui est garni à sa base d'une virole en fer et qui se fixe sur le fond de la marmite par un mouvement de baïonnette. Enfin une vis affleurante E sert à trouver le niveau extérieur du mercure.

Pour faire une observation, il faut préparer à l'avance une petite ampoule de verre mince, la peser vide, la remplir ensuite complètement du liquide que l'on veut vaporiser et, après avoir fermé sa pointe à la lampe, la peser de nouveau. De cette façon, on a enfermé dans l'ampoule un poids connu de liquide; ce sera le poids π de la vapeur que l'on va former. On introduit cette ampoule dans l'éprouvette AB, puis on fixe celle-ci; on place par-dessus le manchon, que l'on remplit d'eau, et l'on échauffe tout l'appareil sur un fourneau. Bientôt la température s'élève dans le mercure et dans l'eau, l'ampoule crève, le liquide se vaporise brusquement et le mercure baisse dans la cloche. Alors, au moyen d'un agitateur D, on mêle les couches d'eau et à un moment donné on mesure :

Fig. 62.



1° La température t qui est celle de la vapeur;

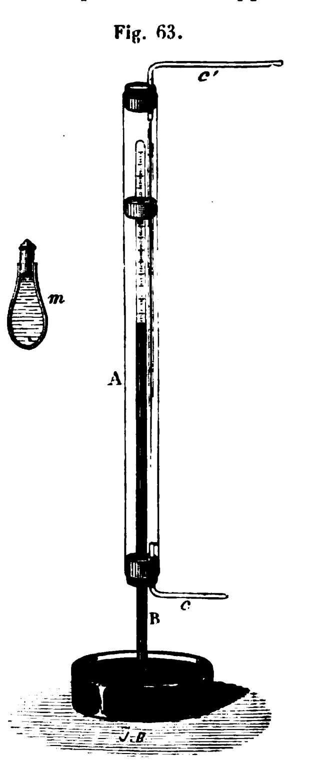
2° Le volume apparent v_0 que cette vapeur occupe dans la cloche : $v_0(1 + kt)$ est le volume v;

3° La différence h de hauteur du mercure à l'intérieur et à l'extérieur. Ramenée à zéro, cette hauteur est $\frac{h}{1 + mt}$, m étant le coefficient de dilatation absolue du mercure, et la pression H de la vapeur est égale à celle de l'atmosphère H', diminuée de $\frac{h}{1 + mt}$.

On a ainsi déterminé la température, le volume et la pres-

sion de la vapeur. Quant à son poids π, il est égal à celui du liquide contenu dans l'ampoule s'il a été tout entier vaporisé, et c'est ce dont il faut être assuré. Or, d'après les propriétés des vapeurs, la pression observée H serait égale au maximum de force élastique, s'il restait un excès de liquide dans l'appareil et elle ne sera plus petite que si tout le liquide a passé à l'état de vapeur. Il suffira donc de chauffer l'appareil jusqu'à une température assez haute pour que la pression soit plus faible que la pression maximum. Quand cela aura lieu, on sera certain que le poids du liquide est aussi celui de la vapeur, et, connaissant tous les éléments qui entrent dans la formule (1), on calculera la valeur de ρ.

Fig. 63.



M. Hofmann a modifié la méthode de Gay-Lussac de la manière suivante : l'éprouvette est remplacée par un véritable tube barométrique B (*fig.* 63) de $0^m,02$ de diamètre, entouré dans presque toute sa hauteur d'un manchon de verre A dans lequel on fait passer un courant de vapeur d'un liquide convenablement choisi. On peut ainsi porter le tube barométrique à des températures assez élevées; on emploiera :

L'eau bouillant à	100°
L'aniline	182
Le benzoate d'éthyle	213
Le benzoate d'amyle	253
La diphénylamine	290

On est d'ailleurs certain d'avoir une température rigoureusement invariable en tous les points du tube, ce qui ne pouvait être obtenu dans l'expérience de Gay-Lussac sans agiter le

mercure de l'éprouvette et compromettre l'exactitude des lectures.

Aux températures élevées, il sera indispensable de tenir compte de la force élastique de la vapeur de mercure. Au-dessus de 100°, elle cesse en effet d'être négligeable et elle s'ajoute à celle de la vapeur que l'on étudie pour déprimer le mercure dans le baromètre.

La substance à étudier est pesée dans un très petit flacon *m* bouché à l'émeri, que l'on introduit dans le tube barométrique. La tension de la vapeur dans le vide suffit à déboucher le flacon et, en peu d'instants, le liquide est entièrement vaporisé.

APPAREIL DE REGNAULT. — Tout en conservant en principe la méthode de Gay-Lussac, Regnault[1] a complètement changé l'appareil. Celui qu'il a employé était analogue à un instrument qui lui avait servi à la mesure des forces élastiques des vapeurs et qui est représenté dans les *fig.* 73 et 74. Il en différait toutefois par plusieurs points. Les deux tubes AB, A'B', au lieu de plonger dans une cuvette commune, étaient réunis par un conduit à robinet et formaient les deux branches d'un manomètre, l'une ouverte dans l'air, l'autre terminée par le ballon A (*fig.* 74), et l'on maintenait le niveau du mercure dans cette branche à un repère toujours le même. On avait jaugé le ballon à diverses températures, de façon que l'on connaissait son volume v_0 à zéro et $v_0(1+kt)$ à une température quelconque t et l'on avait introduit dans son intérieur une ampoule contenant le poids π du liquide qui devait s'y vaporiser. Quand on voulait mesurer les forces élastiques, il fallait que l'espace fût toujours saturé de vapeur; mais, comme il faut, au contraire, qu'il ne le soit pas quand on mesure la densité des vapeurs, on avait approximativement calculé le poids π nécessaire pour que l'espace fût saturé vers 30° et qu'il cessât de l'être en chauffant au delà de cette température. Pour tout le reste, rien n'était changé à l'appareil. On faisait le vide par le tube B qu'on scellait ensuite; la cuve était échauffée par une lampe à alcool D dont on réglait

(1) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 141 et suivantes (*Études sur l'Hygrométrie*); 1845.

la distance et la flamme, de manière à obtenir des températures plus ou moins hautes, que des thermomètres mesuraient et que des agitateurs rendaient uniformes; enfin on mesurait la pression à ces diverses températures, en observant le manomètre au cathétomètre, à travers une fenêtre en glace.

Comme il faut savoir quelle est, à une température quelconque, la pression de l'air que la machine pneumatique a laissé dans le ballon, on la calcule de la manière suivante. Soit h_0 cette pression mesurée à zéro, avant que les ampoules aient été crevées et quand le volume est v_0; à $t°$ ce volume sera $v_0(1+kt)$, la pression sera x et l'on aura

$$\frac{v_0(1+kt)}{(1+\alpha t)}x = v_0 h_0, \quad x = \frac{h_0(1+\alpha t)}{1+kt}.$$

Après avoir reconnu par plusieurs épreuves que cette formule donne exactement la pression de l'air à toutes les températures où l'on porte la caisse, Regnault fit crever les ampoules, chauffa progressivement le ballon, mesura la force élastique totale à des températures successives et croissantes et, en retranchant de cette force élastique la pression x de l'air resté, il obtint la tension de la vapeur.

En résumé, le poids de la vapeur est celui du liquide enfermé dans l'ampoule, son volume est celui du ballon $v_0(1+kt)$; sa pression est mesurée par le manomètre et sa température est celle de la caisse; on a donc tous les éléments nécessaires pour calculer sa densité.

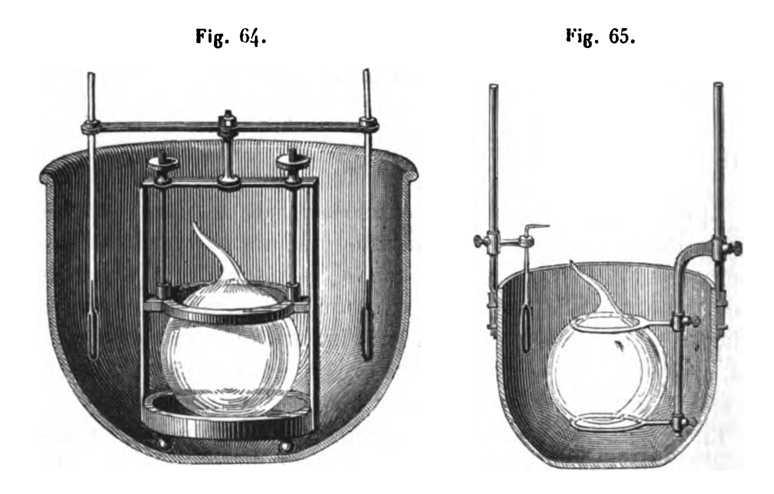
PROCÉDÉ DE DUMAS (¹). — Les procédés que nous venons de décrire ne peuvent servir que pour des liquides qui ne sont pas trop difficiles à vaporiser; mais la méthode de Dumas peut être appliquée à tous les corps. On prend un ballon de verre mince ayant une capacité égale à $0^{lit},5$ environ; on y introduit 15^{gr} à 20^{gr} de la substance solide ou liquide, mais *très pure* (²) que

(¹) DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXXIII, p. 337; 1826 (*Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique*).

(²) La présence d'une impureté, même en quantité minime, pourrait modifier les résultats de l'expérience; car si le liquide était mêlé d'un liquide

l'on veut étudier, et l'on effile le col à la lampe. Ensuite, on fixe le ballon sur un support entre deux anneaux qui le pressent (*fig.* 64 et 65); on l'introduit dans une marmite en fonte au milieu d'une masse d'eau ou d'huile, ou même d'alliage fusible, suivant que le point d'ébullition de la substance est plus ou moins élevé, et l'on chauffe jusqu'à une température qui doit toujours être très supérieure à ce point. Bientôt il se produit un jet de vapeur; ce jet, qui chasse l'air du ballon, dure

Fig. 64. Fig. 65.



tant qu'il reste quelque chose à vaporiser et cesse brusquement si la température est très élevée, ce qui est une condition essentielle. A ce moment, il ne reste dans le ballon ni air, ni aucune partie solide ou liquide de la substance; il n'y reste que de la vapeur à une pression inférieure à son élasticité maxïmum. Alors on ferme le col par un trait de chalumeau. Voyons maintenant comment on obtient les données H, t, v et π qui serviront à calculer le résultat.

La pression H de la vapeur est égale à celle de l'atmosphère; on la trouve en consultant le baromètre. La température est celle du bain; elle se mesure, au moment où l'on clôt le ballon,

---

moins volatil, celui-ci resterait dans le ballon et pourrait former une partie notable de la masse qu'il contient au moment de la fermeture.

avec des thermomètres, soit à mercure, soit à air. Le poids π se détermine de la manière suivante.

En pesant le ballon plein d'air avant l'expérience, on a trouvé son poids apparent P.

Après l'opération, l'air a été chassé du ballon par la vapeur qui a pris sa place; conséquemment, en pesant de nouveau, on trouvera un second poids apparent P', égal au poids P, plus le poids π de la vapeur, moins le poids d'un volume d'air égal au volume intérieur qui est $v_0(1+k\theta)$, en désignant par v_0 le volume du ballon à zéro et par θ la température de la pesée,

$$P' = P + \pi - \frac{v_0(1+k\theta)(0,00129387)(H-\frac{3}{8}f)}{(1+\alpha\theta)760}.$$

De là on tirera π quand on connaîtra le volume v_0 du ballon.

Pour trouver ce volume, on casse la pointe sous l'eau. Comme la vapeur s'est condensée par le refroidissement, le ballon est vide et l'eau s'y précipite pour le remplir en totalité ; on le pèse une dernière fois et l'on trouve P'' : on a

$$P'' = P + v_0(1+k\theta')\left[\frac{1}{1+\Delta} - \frac{(0,00129387)(H-\frac{3}{8}f')}{(1+\alpha\theta')760}\right].$$

Cette équation fera connaître v_0 et permettra de calculer π.

Il ne reste plus qu'à trouver le volume v de la vapeur; mais, comme elle remplissait le ballon à la température t quand il a été fermé, on a évidemment

$$v = v_0(1+kt).$$

On peut maintenant calculer ρ en remplaçant dans la formule (1) H, t, π et v par leurs valeurs.

EXPÉRIENCES DE MM. H. DEVILLE ET TROOST [1]. — Pour appliquer le procédé de Dumas à des substances qui n'entrent en ébullition qu'à des températures très élevées, MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost l'ont modifié de la manière suivante :

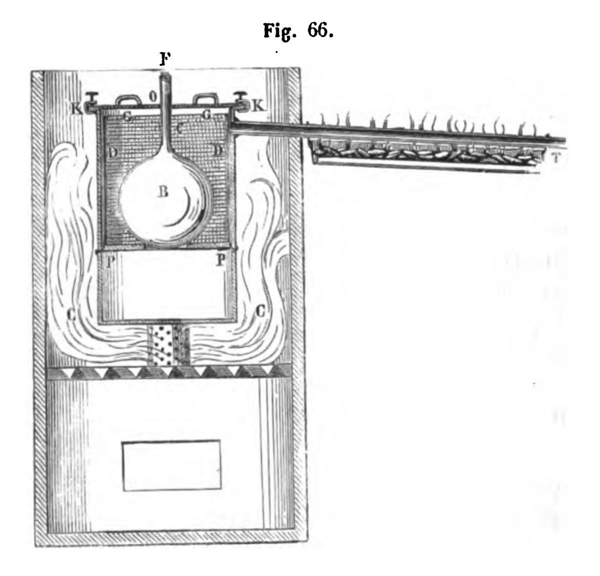
---

[1] DEVILLE et TROOST, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 821, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 257; 1859.



Le ballon en verre est remplacé par un ballon en porcelaine B (*fig.* 66), dont l'ouverture est fermée par un bouchon conique F qui laisse échapper la vapeur; quand elle cesse de se dégager, on fond le bouchon au chalumeau à gaz oxyhydrogène. Les bains liquides sont remplacés par des étuves à vapeur, qui donnent des températures variables avec conti-

Fig. 66.



nuité si l'on se sert, pour les produire, d'un même liquide bouillant sous diverses pressions ou bien une série de températures discontinues si l'on emploie des corps différents bouillant sous la pression atmosphérique. La série de températures ainsi obtenues par MM. Deville et Troost [1] était la suivante :

---

[1] D'anciennes expériences, dans lesquelles la mesure des hautes températures avait été réalisée à l'aide de la vapeur d'iode, dont on supposait la densité constante, avaient donné pour températures d'ébullition du cadmium et du zinc 860° et 1040° (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 821). Ces nombres ont été corrigés comme l'indique le Tableau ci-dessous, par MM. Deville et Troost eux-mêmes (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 773). Le nombre relatif au zinc est celui de M. Ed. Becquerel (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 855; 1858).

Étuve à vapeurs	de mercure.....	350°
»	de soufre.......	440
»	de cadmium....	815
»	de zinc.........	930

Le ballon était placé dans un cylindre en fer PP, contenant la substance en ébullition[1] et fermé par un couvercle en tôle KK que traversait en O le col du ballon. Un diaphragme en tôle DD le préservait du rayonnement des parois intérieures. Les vapeurs de l'étuve se condensaient dans un tube latéral T qui les amenait au dehors.

MM. Deville et Troost ont aussi étendu leurs expériences au-dessus de 1000°. Dans ce cas, les ballons sont chauffés dans des moufles de terre disposés, soit dans un fourneau à gaz, soit dans un fourneau à huile lourde. La température est donnée par le thermomètre à air, à réservoir de porcelaine, que nous avons décrit précédemment

MÉTHODE DE MEYER. — Pour déterminer la densité des vapeurs de certains corps dont on ne possède que de faibles quantités, M. V. Meyer[2] emploie un petit appareil analogue à un thermomètre à poids et représenté par la *fig.* 67. Cet appareil *a* présente une branche étroite qui doit toujours demeurer ouverte et une branche large renflée en boule à sa partie supérieure et terminée par une pointe effilée qui est aussi ouverte, au début de l'expérience. Un poids *p* du corps à volatiliser est pesé dans une petite ampoule et introduit dans la branche large. On tare l'appareil *a*, puis on le remplit de mercure à zéro que l'on verse par la branche étroite, jusqu'à ce qu'il affleure à l'orifice capillaire que l'on ferme aussitôt à la lampe. On détermine le poids P du mercure ainsi introduit.

Cela fait, l'appareil est suspendu dans un matras B à long col, où l'on fait bouillir un liquide dont la température normale d'ébullition est notablement supérieure à celle du corps à

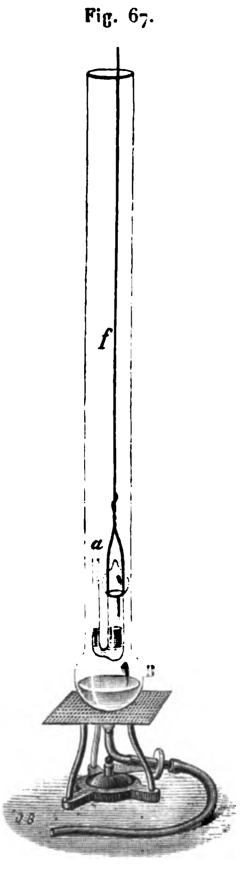
---

(1) Quand on emploie la vapeur de zinc, il est préférable de remplacer le fer par un creuset de terre réfractaire surmonté d'un tube également en terre.
(2) *Berichte der chemischen Gesellschaft von Berlin*, 1878.

étudier. On peut employer les divers liquides dont nous avons indiqué (p. 193) les points d'ébullition.

Le corps étudié se réduit complètement en vapeurs dans la branche large qui est actuellement fermée et chasse un volume égal de mercure, qui s'écoule par la branche ouverte. Une nouvelle pesée, réalisée à la fin de l'expérience, donnera le poids π de mercure écoulé. On déterminera enfin la différence de niveau h, qui régnait dans les deux tubes au moment de l'expérience, en ouvrant la pointe capillaire de la branche large et inclinant le tube de manière à ramener le mercure qui reste dans l'appareil à affleurer à l'orifice de la branche étroite.

Fig. 67.



Soient donc π le poids de mercure écoulé, D son poids spécifique à $t°$, h' la force élastique de la vapeur de mercure à la même température; le poids de vapeur p occupait le volume $\frac{\pi}{D}$ sous la pression $H + h - h'$; son poids spécifique x sera donné par la formule

$$(1) \qquad p = Vxa \frac{\frac{H+h-h'}{1+mt}}{760} \frac{1}{1+\alpha t};$$

a représente le poids spécifique de l'air par rapport à l'eau, V le volume de la vapeur, mt la dilatation absolue du mercure de 0 à $t°$. On a d'ailleurs, en désignant par k le coefficient de dilatation du verre, par q le poids de mercure qui remplit l'ampoule, par D_0 la densité du mercure à 0°,

$$(2) \qquad \frac{P+q}{D_0}(1+kt) = \frac{P-p}{D_0}(1+mt) + V;$$

pour établir cette équation, on a négligé le poids de mercure volatilisé dans l'espace V.

Pour des températures supérieures à l'ébullition du mercure, M. Meyer remplit le tube *a*, non plus de mercure, mais d'alliage de Wood, qui fond à 70° et qui contient :

	Parties.
Bismuth	15
Plomb	8
Étain..............	4
Cadmium	3

Le bain de vapeur d'eau est remplacé par un bain de vapeur de soufre. Le tube récipient est rempli d'alliage à la température de 100°. Pour calculer la densité de la substance étudiée, à la température de 440°, il suffit de connaître les densités de l'alliage de Wood aux températures d'ébullition de l'eau (9,608) et du soufre (9,158).

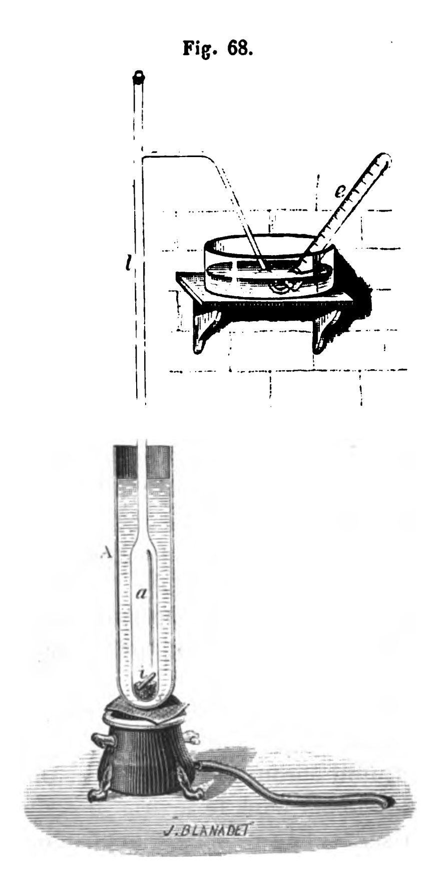
On peut aussi, soit pour les températures basses, soit pour les températures élevées, se borner à mesurer le volume d'air déplacé par la vapeur. Voici, par exemple, comment on opère pour les températures inférieures à 350°. Un matras à col étroit *a* (*fig.* 68) est chauffé, dans un bain de liquide ou de vapeur, à la température à laquelle on veut opérer; à la partie supérieure *l* du col, qui est fort étroit et qui émerge du bain, est soudé un tube de dégagement qui se rend sur une cuve à eau.

L'extrémité du col est fermée par un bouchon. L'équilibre de température étant bien établi, on dispose, au-dessus du tube de dégagement, une éprouvette graduée *e*, on enlève le bouchon, on laisse tomber dans le matras *p* grammes de la substance à vaporiser, et l'on rétablit immédiatement le bouchon. La vapeur qui se dégage chasse dans l'éprouvette un volume d'air égal dont on mesure le volume V en centimètres cubes sous la pression atmosphérique H. La densité de la vapeur se calcule par la formule

$$d = \frac{p}{V \frac{H-f}{760} \frac{1}{1+\alpha t} 0,001293}. \tag{3}$$

Bien entendu, le poids p doit être tel que la vapeur n'occupe qu'une partie du volume du matras. Les vapeurs étant généralement plus lourdes que l'air, le mélange de l'air et de la vapeur sous-jacente ne s'effectuera que par diffusion et d'une

Fig. 68.

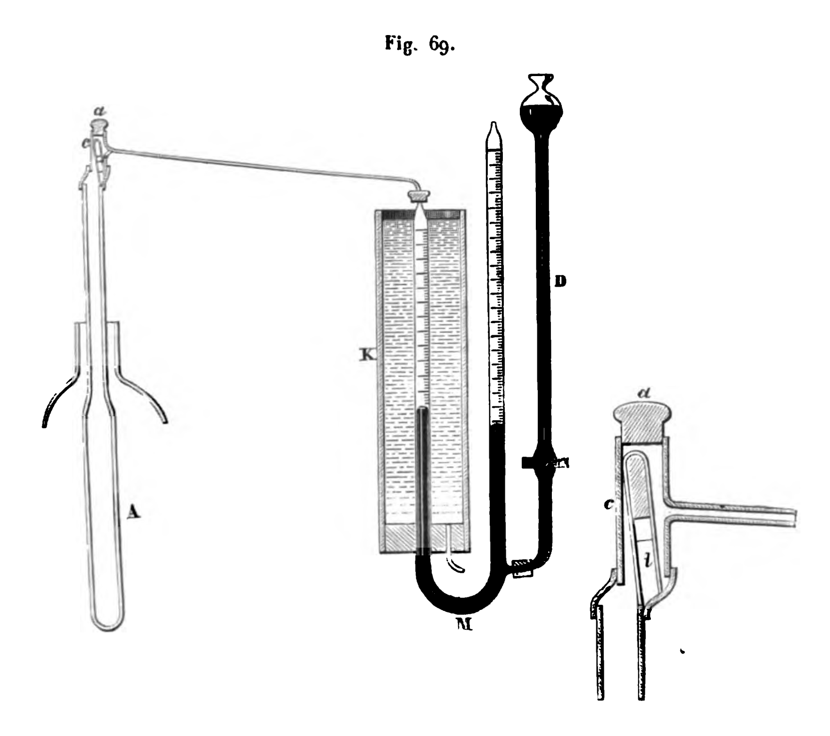


manière assez lente pour que la vapeur n'atteigne pas les parties froides du tube pendant la durée du dégagement. Une expérience ne dure pas plus de trois minutes.

Pour les températures hautes, MM. Crafts et Meyer substituent au matras de verre un réservoir A en porcelaine de Bayeux (*fig.* 69); ils effectuent la mesure du volume d'air dé-

placé dans l'une des branches d'un manomètre à air libre communiquant avec le réservoir. La température et la pression sont maintenues invariables dans le manomètre : la température, grâce à une circulation d'eau froide, dans un vase K autour de la branche fermée, et la pression par le jeu d'un réservoir mobile D séparé des deux branches du manomètre par un

Fig. 69.



robinet et qu'on élève ou qu'on abaisse, de manière à maintenir l'égalité de niveau dans la branche fermée et dans la branche ouverte du manomètre (*fig.* 69). La substance sur laquelle on opère est introduite d'avance dans un petit tube *t*, placé comme l'indique la figure; on la fait tomber, au moment opportun, dans le réservoir A, par un petit mouvement du tube *c*, relié, comme on le voit, au col de A par un bout de tube en caoutchouc. La densité se calcule par la formule (3).

VARIATIONS DE LA DENSITÉ DES VAPEURS. — Nous avons reconnu précédemment que les gaz permanents suivent la loi de Mariotte et possèdent un coefficient de dilatation commun et égal à 0,00366; mais nous avons vu aussi les gaz liquéfiables s'écarter de cette loi et prendre un coefficient croissant en se rapprochant du point où ils changent d'état. Or, si l'analogie déjà constatée entre les gaz et les vapeurs est fondée, si celles-ci sont des gaz très rapprochés de leur terme de liquéfaction et ceux-là des vapeurs très éloignées de leur tension maxima, nous devrons retrouver dans les vapeurs les propriétés des gaz permanents quand elles seront loin de leur condensation, et les anomalies qui caractérisent les gaz liquéfiables quand elles s'approcheront du point de saturation; et, en suivant ces anomalies jusqu'à la limite, elles devront s'exagérer progressivement jusqu'à ce que la vapeur se liquéfie. L'étude des densités nous permettra de confirmer ces prévisions.

La formule par laquelle on calcule la densité des vapeurs est la suivante :

$$(1) \qquad \rho = \frac{\pi(1+\alpha t)760}{v(0^{gr},001293187)H},$$

dans laquelle π, v, t, H sont le poids, le volume, la température et la pression de la vapeur, α étant le coefficient de dilatation de l'air.

Supposons qu'on cherche la densité d'une vapeur par la méthode de Gay-Lussac, que le poids π demeure constant et qu'après une première observation à la température de t° on en fasse une seconde à t', v se changera en v', H en H', et l'on aura

$$(2) \qquad \rho' = \frac{\pi(1+\alpha t')760}{v'(0^{gr},001293187)H'}.$$

Pour que les deux valeurs trouvées ρ et ρ' soient égales, il faut et il suffit que l'on ait

$$\frac{1+\alpha t}{vH} = \frac{1+\alpha t'}{v'H'}.$$

Soit d'abord $t = t'$; il faudra que $vH = v'H'$; on en conclut que : 1° la densité d'une vapeur ne peut être constante à la

même température et sous diverses pressions que si la loi de Mariotte s'y applique.

Soit en second lieu $H = H'$; l'équation de condition devient

$$\frac{v}{1+\alpha t} = \frac{v'}{1+\alpha t'},$$

d'où : 2° la densité d'une vapeur ne sera constante, sous une même pression et à diverses températures, que si le coefficient de sa dilatation est le même que celui de l'air.

Nous sommes par là naturellement conduits à mesurer la densité des vapeurs sous diverses pressions et à diverses températures. Si l'expérience prouve qu'elle ne varie pas, nous en conclurons que les vapeurs suivent la même loi de dilatation et de compressibilité que l'air; si, au contraire, nous trouvons qu'elle change, nous nous servirons de ses variations mesurées pour calculer la compressibilité et la dilatation de ces mêmes vapeurs.

Toutefois l'interprétation à donner aux résultats peut demeurer incertaine : car, aux causes d'ordre purement physique que nous venons d'invoquer pour expliquer la variation de densité des vapeurs peuvent s'ajouter d'autres causes, d'origine chimique, qui se superposent aux autres et en masquent plus ou moins les effets. Soit, par exemple, une vapeur susceptible d'éprouver une transformation allotropique ou une décomposition en éléments gazeux plus simples : celle-ci peut s'opérer brusquement et complètement, et alors il sera difficile de se méprendre sur sa vraie nature; mais elle peut aussi s'effectuer d'une manière progressive, suivant une loi qui dépend à la fois de la température et de la pression, et, dans ce cas, les mesures de densités seront impuissantes à décider à elles seules de ce qui se passe : elles devront être confirmées soit par des mesures calorimétriques, soit par des observations chimiques appropriées, etc. Malgré la variété de moyens qui peuvent s'offrir à l'esprit, et qui ont été effectivement mis en usage, bien des cas sont jusqu'ici demeurés douteux.

Sans aborder de front ces difficiles problèmes, nous nous

bornerons à consigner ici le résultat des expériences les plus importantes.

1° *Acides formique et acétique.* — On doit à Bineau ([1]) des expériences sur les acides formique et acétique. Les densités de la vapeur ont été mesurées à la même température sous des pressions différentes. Voici les résultats obtenus avec l'acide formique à des températures inférieures au point d'ébullition normal (99°, 5).

ACIDE FORMIQUE.

15°.		20°.		30°.	
Tensions.	Densités de la vapeur.	Tensions.	Densités de la vapeur.	Tensions.	Densités de la vapeur.
mm 2,60	2,87	mm 2,70	2,80	mm 3,10	2,61
7,60	2,93	8,00	2,85	8,80	2,70
15,80	3,06	16,70	2,94	18,30	2,76
20,50 (max.)	"	24,20	3,15	27,80	2,81
"	"	30,00 (max).	"	50,00 (max.)	"

Ces nombres montrent que, la pression croissant peu à peu jusqu'à atteindre la tension maximum, la densité augmente très rapidement; et comme, d'après la formule (1), elle est proportionnelle à $\frac{1}{v\mathrm{H}}$, il s'ensuit que $v\mathrm{H}$ diminue quand la pression s'élève, et que la vapeur de l'acide formique suit une loi de compressibilité plus rapide que la loi de Mariotte. On peut calculer, d'après les expériences précédentes, le rapport $\frac{v\mathrm{H}}{v'\mathrm{H}'}$, qui est égal à $\frac{\rho}{\rho'}$. Cela donne ([2]) :

([1]) Bineau, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XVIII, p. 226 (1845) (*Recherches sur les relations de densités de vapeur avec les équivalents chimiques*).

([2]) On peut aujourd'hui multiplier les exemples : ainsi MM. Troost et Hau-

15°.		20°.		30°.	
Tensions.	$\frac{vH}{v'H'}$.	Tensions.	$\frac{vH}{v'H'}$.	Tensions.	$\frac{vH}{v'H'}$.
mm 2,60	"	mm 2,70	"	mm 3,10	"
7,60	1,021	8,00	1,018	8,80	1,037
15,80	1,066	16,70	1,050	18,30	1,057
"	"	24,20	1,125	27,80	1,076

Si l'on se reporte aux expériences de Regnault sur la loi de Mariotte et que l'on compare les résultats précédents avec ceux qu'offrait l'acide carbonique, on voit que des changements de tension, qui s'élèvent à peine à quelques millimètres, déterminent ici des écarts égaux à ceux que produisaient précédemment des variations considérables dans la pression. Mais, si la compressibilité s'exagère beaucoup quand on s'approche très près du point de liquéfaction, inversement elle diminue quand on s'en éloigne de plus en plus, et la loi de Mariotte représente cette compressibilité avec une approximation de plus en plus satisfaisante. La vapeur d'acide formique se conduit donc absolument comme les gaz liquéfiables quand elle est près de son point de saturation, et comme les gaz permanents quand elle en est éloignée. L'acide acétique fournit des résultats analogues.

tefeuille (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIII, p. 333) ont mesuré à 100° les volumes et les pressions d'une masse invariable de chlorure de silicium qui bout à 59°, et ils ont trouvé :

v.	H.	vH.
273,62	756,83	207085
292,187	714,36	208735
364,81	577,58	210707
448,62	470,05	210874
596,19	356,79	212720
962,16	222,82	214389

Le produit vH est d'autant plus faible que la pression est plus considérable, comme pour les gaz aisément liquéfiables.

Nous allons maintenant, par une discussion toute semblable, montrer qu'en approchant de la tension maximum la dilatabilité des mêmes vapeurs s'accroît comme leur compressibilité. Les expériences qui le prouvent sont dues à M. Cahours. Il opérait par la méthode de Dumas, c'est-à-dire sous une pression qui, étant toujours celle de l'atmosphère, reste sensiblement constante, et il déterminait la densité de la vapeur à des températures de moins en moins élevées et s'approchant de plus en plus de celle de l'ébullition. Voici les nombres de M. Cahours [1], relatifs à l'acide acétique dont le point d'ébullition est à 120°.

Température.	Densité.
124°	3,194
130	3,105
140	2,898
150	2,750
190	2,378
220	2,170
240	2,090
250	2,080
300	2,080
338	2,080

Cette densité décroît d'abord rapidement et n'atteint une valeur constante qu'à partir de 250°. Si la vapeur se dilatait comme l'air, sa densité serait constante; puisque la densité diminue jusqu'à 250°, c'est que, au-dessous de cette température, le coefficient de dilatation de la vapeur est supérieur à celui de l'air.

Pour le calculer, désignons par H la pression commune sous laquelle deux expériences ont été faites, par v et v' les volumes à t^o et à t'^o d'un même poids π de vapeur. Nous pouvons écrire

$$\rho = \frac{1+\alpha t}{v} \frac{\pi . 760}{(0,001293)\,H}, \quad \rho' = \frac{1+\alpha t'}{v'} \frac{\pi . 760}{(0,001293)\,H};$$

[1] Cahours, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 771, et t. XX, p. 51; 1844.

d'où nous tirons

$$\frac{\rho}{\rho'} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'}\frac{v'}{v}.$$

Représentons par x le coefficient moyen de dilatation de la vapeur entre t' et t, nous aurons

$$\frac{\rho}{\rho'}\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} = 1 + x(t'-t),$$

$$x = \frac{1}{t'-t}\left(\frac{\rho}{\rho'}\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} - 1\right).$$

On peut donc calculer le coefficient moyen de dilatation des vapeurs précédentes en combinant toutes les observations avec la première. Si l'on effectue le calcul, on reconnaît que le coefficient moyen est très sensiblement égal à celui des gaz permanents quand la vapeur est loin du terme de la saturation; mais il augmente aussitôt qu'on s'en rapproche, et il peut prendre des valeurs très considérables. D'un autre côté, on remarque que, après avoir augmenté, ce coefficient diminue. On a tenté d'expliquer ce résultat en admettant qu'il reste, au contact des parois du vase où l'expérience se fait, une couche de liquide qui ne s'évapore en totalité qu'à une température très supérieure à celle de l'ébullition. Mais ce phénomène complexe peut dépendre de bien d'autres causes. Bineau admettait que les acides formique et acétique sont susceptibles d'une modification polymérique stable seulement à une basse température et sous une faible pression, et il attribuait les variations de densité observées à la destruction progressive de ces corps polymères; les expériences qui précèdent, insuffisantes pour imposer cette opinion, ne fournissent pas non plus la preuve de sa fausseté. Si on l'admet, le maximum de dilatation observé correspondrait seulement à une circonstance particulière de la transformation de l'acide acétique.

Nous devons ajouter que des mesures calorimétriques, récemment exécutées par MM. Berthelot et Ogier [1], ont établi

[1] Berthelot et Ogier, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 410; 1883.

que la variation de densité de l'acide acétique est liée à une absorption de chaleur énorme qui accompagne la dilatation de la vapeur, tant qu'elle n'a pas atteint sa densité normale; d'autre part la chaleur latente de volatilisation est singulièrement faible. Il semble qu'il y ait là un argument plutôt favorable que contraire aux idées de Bineau; mais la question ne peut être encore considérée comme entièrement résolue.

2° *Eau.* — Au reste, les acides formique et acétique ne sont pas les seuls corps dont la vapeur offre des variations de densité avec la température et la pression. Les mêmes phénomènes ont été observés en particulier sur l'eau; mais ici les variations de densité sont peu considérables, et il est difficile d'y voir autre chose qu'un phénomène purement physique. Voici d'abord les résultats obtenus par M. Cahours à des températures croissantes :

Température.	Densité.
107°	0,645
110	0,640
120	0,625
130	0,621
150	0,6198
200	0,6192
250	0,6182

Nous joindrons à ces nombres le résultat d'expériences faites par Regnault (1) en faisant varier à la fois la température et la pression. Elles étaient exécutées par le procédé que nous avons décrit (p. 194). On a désigné par f la pression observée, et par $F_{(T)}$ la pression maximum de la vapeur à la température T.

(1) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV (*Études sur l'Hygrométrie*), p. 141 et suiv.; 1844.

Densité de la vapeur d'eau

T.	f.	F(T).	ρ.
°	mm	mm	°
30,82	32,14	32,14	0,64693
31,23	32,66	33,86	0,63849
31,54	33,24	34,46	0,62786
37,05	34,19	46,82	0,62140
41,51	34,65	59,51	0,62195
41,88	34,61	60,68	0,62333
45,78	35,22	74,33	0,62003
48,38	35,48	84,84	0,62046
55,41	36,23	119,84	0,62078

3° *Perchlorure de phosphore.*— Inversement de ce qui se produit pour l'eau, il est impossible de méconnaître le résultat d'une dissociation dans les phénomènes présentés par le perchlorure de phosphore. M. Cahours [1] détermina en 1847 la densité des vapeurs de cette substance, qui bout à 160°, à une série de températures supérieures à son point d'ébullition. Voici les résultats qu'il obtint :

Température.	Densité.
°	
182	5,078
190	4,80
230	4,30
288	3,67
300	3,66
327	3,65

Par une méthode détournée [2], Wurtz a obtenu vers 170° la densité du perchlorure de phosphore à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, et il a trouvé :

[1] Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 369.

[2] Wurtz, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 601; 1873.

Pression.	Densité.
mm 423	6,68
413	6,80
343	7,03
338	7,06
271	7,44
174	8,30

Or M. H. Sainte-Claire Deville (¹) a démontré que, quand on élève fortement la température du perchlorure de phosphore, la couleur verte du chlore apparaît : le trichlorure de phosphore ne présente pas ce phénomène. Il est naturel d'en conclure que le perchlorure de phosphore $PhCl^5$ se dissocie suivant la formule

$$PhCl^5 = PhCl^3 + 2\,Cl.$$

La densité, mesurée aux températures et aux pressions les plus basses, correspond en effet sensiblement à la densité théorique de $PhCl^5$ (4 vol. de vapeur), ou tout au moins ne s'en écarte pas plus qu'on ne peut le prévoir en invoquant des causes d'ordre purement physique; tandis qu'aux températures les plus hautes la densité invariable du perchlorure est celle d'un mélange de protochlorure et de chlore à volumes égaux. Un certain nombre d'anomalies, présentées par les densités de vapeurs de diverses substances, s'expliquent d'une manière analogue (exemples : chlorhydrate et bromhydrate d'amylène).

4° *Sels ammoniacaux, hydrate de chloral,* etc. — La plupart des chimistes admettent aujourd'hui que l'atome des diverses vapeurs occupe un même volume : l'ensemble des faits connus est en accord avec cette hypothèse ; mais quelques cas particuliers soulèvent de graves difficultés qui ne sont peut-être pas encore complètement résolues. Ainsi 17gr d'ammoniaque et 36gr,5 d'acide chlorhydrique, représentant respectivement l'atome de ces deux gaz, occupent des volumes égaux et s'unissent pour donner l'atome de chlorhydrate d'ammo-

(¹) H. Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 1157; 1866.

niaque. La densité de cette dernière substance, réduite en vapeur, devrait donc être la somme de la densité de l'acide chlorhydrique et de celle de l'ammoniaque : elle est au contraire égale à la moyenne de ces densités. Il faudrait donc admettre que le chlorhydrate d'ammoniaque n'existe pas à l'état de vapeur, ce qui est rendu au moins probable par l'extrême petitesse du dégagement de chaleur qui accompagne le mélange des deux gaz, acide chlorhydrique et ammoniaque, aux températures élevées. De savantes discussions ont été engagées sur ce point, ainsi que sur celui de l'existence à l'état de vapeur de l'hydrate de chloral, du calomel, etc. Elles ont prouvé que ces corps sont, tout au moins en grande partie, dissociés aux températures où l'on a mesuré leurs densités de vapeur; mais la question même de l'existence de ces corps à l'état de vapeurs n'est pas considérée comme tranchée par l'unanimité des chimistes. Nous ne pouvons traiter ici avec les détails qu'elle comporte cette question d'un intérêt principalement chimique : nous renverrons le lecteur aux Traités spéciaux où elle est discutée à fond ([1]).

5° *Soufre, chlore, brome et iode.* — Ce ne sont pas seulement les corps composés qui présentent les anomalies que nous venons de signaler. On les retrouve à un haut degré pour un certain nombre de corps simples que nous allons passer en revue.

a. Soufre. — En déterminant par la méthode de Dumas la densité de vapeur du soufre, MM. Deville et Troost ont trouvé les résultats suivants :

Température.	Densité.
324°	6,617
600	5,0
665 (vapeur de sélénium)	2,94
700	2,8
815 (vapeur de cadmium)	2,23
930 (vapeur de zinc)	2,20

([1]) On trouvera un exposé très substantiel de cette question dans le *Cours de Chimie* de MM. Debray et Joly, t. I, note IV, *Densité des vapeurs*. Paris; 1883.

La densité décroît rapidement avec la température, mais ne varie pas sensiblement avec la pression aux températures basses; à 440° M. Troost a trouvé :

Pression.	Densité.
104mm...................	6,7
60mm...................	6,3

On peut interpréter ces résultats en admettant que la vapeur du soufre est susceptible d'exister sous deux états allotropiques, l'un stable aux basses températures, l'autre aux températures élevées; ce dernier serait caractérisé par une densité trois fois plus faible. La densité 2,2 est considérée par les chimistes comme la densité normale de la vapeur de soufre.

b. Chlore, brome et iode. — En 1879, M. V. Meyer (¹) essaya d'appliquer la méthode décrite page 199 à l'étude de la densité du chlore. Ayant déterminé le volume d'air déplacé par la décomposition d'un poids connu de chlorure de platine à une température très haute, il arriva à cette conclusion inattendue, que la densité du chlore tend, à mesure que la température s'élève, vers une valeur moitié moindre que celle qu'il présente à la température ordinaire. Ce résultat, il est vrai, ne fut point confirmé par des expériences ultérieures de M. Crafts (²) et M. Meyer lui-même a reconnu depuis que la variation de la densité du chlore était en tout cas bien moindre qu'il ne l'avait pensé d'abord. Cependant le brome et l'iode étudiés par M. Crafts, avec un procédé analogue à celui de M. Meyer, quoique plus précis, ont montré de la manière la plus certaine une diminution anormale de densité de vapeur de ces deux corps. Tandis que la vapeur de brome a pour densité 5,24 à 445°, elle n'a plus pour densité que 4,39 ou 4,48 aux plus hautes températures que peut produire le four Perrot. Pour l'iode, la densité décroît de 8,659 à un nombre sur lequel on

(¹) V. Meyer, *Berichte der chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 1427; 1879.

(²) Crafts, *Sur la densité du chlore à de hautes températures, sur la densité de quelques gaz à une haute température; Quelques remarques sur la densité de vapeur de l'iode* (*Archives des Sciences naturelles*, 3ᵉ période, t. III et IV). Ces Mémoires sont analysés dans le *Journal de Physique*, 1ʳᵉ série, t. X, p. 177; 1881.

n'est pas encore bien d'accord, mais qui, d'après les expériences les plus récentes de MM. Crafts et Meyer (1), serait voisin de 4,5 pour une température de 1500°, c'est-à-dire sensiblement moitié moindre qu'aux basses températures. D'après les mêmes auteurs, la densité de la vapeur d'iode ne commence à être anormale qu'entre 600° et 700°; elle diminue *progressivement* quand la température s'élève davantage et tend vers sa valeur limite d'après une loi variable avec la pression. A une même température, la densité de la vapeur d'iode est d'autant plus faible que la pression est moindre. Ces résultats indiqueraient nettement un dédoublement de la molécule de l'iode, si l'on admet pour la densité de ce gaz, à très haute température, le nombre 4,5 proposé par MM. Crafts et Meyer.

Nous devons ajouter que MM. Deville et Troost, qui avaient autrefois employé la vapeur d'iode comme substance thermométrique, ont eux-mêmes reconnu (2) que sa densité décroît quand la température s'élève. M. Troost (3) a, de son côté, publié des résultats obtenus par la méthode qui avait servi aux anciennes expériences, et il trouve une densité moyenne de la vapeur d'iode de 5,73 pour une température moyenne de 1242°. Des expériences faites à basse température, mais sous des pressions décroissantes, ont aussi montré un décroissement notable de la densité de vapeur de l'iode avec la pression. Ces résultats ne sont pas en contradiction avec ceux que MM. Crafts et Meyer ont publiés en dernier lieu, et rendent bien vraisemblable l'hypothèse du dédoublement. Il est à désirer que des expériences calorimétriques viennent compléter l'étude de cette curieuse transformation.

DENSITÉ DES VAPEURS SATURÉES. — EXPÉRIENCES DE MM. FAIRBAIRN ET TATE (4). — Le problème de la détermination de la

---

(1) J.-M. Crafts et F. Meyer, *Archives de Genève*, 3e période, t. IV, p. 132; *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 177, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 39; 1881.

(2) Deville et Troost, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 773; 1879.

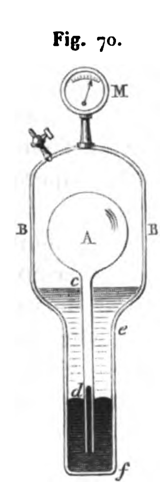
(3) Troost, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCI, p. 54; 1880.

(4) Fairbairn et Tate, *Philosophical Transactions*, p. 188 (1860); *Philosophi-*

densité des vapeurs saturées est d'une haute importance, tant au point de vue de la théorie de la chaleur qu'à celui de l'étude des machines. Pour mesurer les densités de la vapeur d'eau saturée, MM. Fairbairn et Tate ont employé la disposition suivante, dont nous nous bornerons à indiquer le principe.

Un récipient A (*fig.* 70) reçoit un poids P connu d'eau. Il est en communication avec un réservoir B qui contient aussi de l'eau, mais en quantité suffisante pour qu'elle ne se vaporise pas complètement aux plus hautes températures auxquelles on porte l'appareil. La moindre différence de pression entre la vapeur qui remplit les récipients A et B est accusée par le déplacement d'une colonne de mercure qui occupe la partie inférieure des tubes *cd* et *ef* par lesquels s'effectue la communication.

Fig. 70.



Le vase A étant logé dans le réservoir B, les deux récipients sont à la même température, et le mercure demeure de niveau dans les tubes tant qu'il reste de l'eau dans A, c'est-à-dire tant que la vapeur y est saturée. Mais, quand ce terme est atteint, si l'on élève encore la température, la pression de la vapeur saturée de B l'emporte sur la pression de la vapeur sèche de A, et l'on mesure au cathétomètre, à travers une glace, la différence de niveau qui s'établit. A cet instant, des thermomètres donnent la température, et le poids P d'eau remplit complètement le ballon à l'état de vapeur saturée. On connaît par le manomètre M la force élastique maximum de la vapeur d'eau à la température *t*, laquelle est d'ailleurs connue par les Tables (*voir* Chap. IX); on a déterminé par un jaugeage le volume V du ballon; on aurait la densité x par la relation [1]

$$x = \frac{P}{V}\frac{760}{F}(1+\alpha t)\frac{1}{0,001293}.$$

---

cal Magazine, 4e série, t. XXI, p. 230, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 249; 1861.

[1] M. Zeuner donne (*Théorie mécanique de la chaleur*, traduction fran-

Les auteurs ont préféré donner un résultat plus direct de l'observation, dont le calcul n'exige pas la connaissance exacte de la force élastique F et qui est inscrit dans la deuxième colonne du Tableau ci-joint : c'est le volume occupé par l'unité de poids d'eau, à l'état de vapeur saturée, aux diverses températures. Les nombres de la troisième colonne du Tableau ont été calculés à l'aide de la formule empirique

$$V = a + \frac{b}{F + c},$$

où a, b et c sont des constantes; ceux de la quatrième colonne sont calculés dans l'hypothèse où la loi de Mariotte et la loi de Gay-Lussac seraient exactes.

çaise, page 28) le Tableau suivant des densités x de la vapeur d'eau saturée :

Pression en atmosphères.	Température.	Densité.
0,1............	46°,21	0,621
0,5............	81,71	0,633
1..............	100,00	0,640
2..............	120,60	0,648
5..............	152,22	0,662
10.............	180,31	0,676

On obtient des valeurs croissantes de la densité. Ce résultat n'est nullement en contradiction avec celui que Regnault a obtenu en échauffant à des températures de plus en plus élevées (p. 210) de la vapeur primitivement saturée. Les expériences de Regnault se rapportent à une vapeur d'autant plus éloignée de son point de saturation que sa température est plus haute; il s'agit ici d'une vapeur toujours saturée.

TEMPÉRATURE de la vapeur saturée en degrés C.	VOLUME EN CENTIMÈTRES CUBES DU GRAMME DE VAPEUR D'EAU observé.	calculé.	d'après la loi de Mariotte.
58°,20	8266	8183	8380
68,50	5326	5326	"
70,75	4914	4900	"
77,20	3717	3766	"
77,50	3710	3740	"
79,40	3433	3478	"
83,50	3046	2985	"
86,85	2620	2620	"
92,65	2146	2124	2180
117,17	941	937	991
118,23	906	906	"
118,46	891	900	"
124,17	758	758	"
128,41	648	669	"
130,67	634	628	"
131,78	604	608	"
134,87	583	562	"
137,46	514	519	"
139,21	496	496	"
141,81	457	461	"
142,36	448	456	"
144,74	432	428	466

Les expériences de MM. Fairbairn et Tate ont aussi porté sur la dilatation de la vapeur d'eau surchauffée. Si l'on conserve la disposition de la *fig.* 70 et qu'on laisse une différence de niveau déterminée s'établir entre les deux branches *cd* et *ef*, la vapeur de A, saturée à t^o, se trouve portée à une température supérieure T. Elle occupe toujours un volume connu, et sa pression est égale à celle de la vapeur saturée de B, diminuée de la différence de niveau observée dans les tubes. On pourra, à l'aide de deux observations faites à t^o et à T^o, calculer le coefficient moyen de dilatation de la vapeur entre ces températures, et sous un volume qui demeure sensiblement constant.

Pour des températures t et T très voisines, c'est-à-dire quand la vapeur est très rapprochée de son point de saturation, MM. Fairbairn et Tate ont trouvé un coefficient de dilatation

énorme, mais qui s'approche de plus en plus de celui de l'air, à mesure que la température T est plus éloignée de *t*.

ÉTUDE DIRECTE DE LA DILATATION ET DE LA COMPRESSIBILITÉ DES VAPEURS. — EXPÉRIENCES DE M. H. HERWIG (¹). — Jusqu'ici nous avons employé la mesure des densités pour étudier les propriétés des vapeurs. Quand on veut opérer dans le voisinage du point de saturation, on peut aussi, comme l'a fait M. Herwig, se servir d'appareils analogues à ceux que M. Regnault a construits pour l'étude de la dilatation des gaz.

Voici, d'après M. Wüllner, la méthode employée par M. Herwig. L'éprouvette calibrée *ab* (*fig.* 71) est le réservoir à vapeur. Elle communique par le bas avec un tube *cd* plus large, et celui-ci se relie par le haut à un tube en T, par lequel l'intérieur de l'appareil *abcd* se trouve en relation : 1° avec un manomètre *ef*; 2° par le tube *on*, avec une pompe destinée à raréfier ou à comprimer l'air.

Les tubes *ab* et *cd*, solidement établis sur un cadre métallique *rs*, sont plongés dans un grand réservoir à eau, que l'on échauffe latéralement par des becs de gaz, et où l'on maintient la température invariable en réglant convenablement la flamme et en mélangeant les couches d'eau à l'aide d'agitateurs. Des glaces planes ferment en avant et en arrière le réservoir à eau, de façon qu'on puisse lire le volume occupé par la vapeur dans *ab*.

1° Veut-on étudier la compressibilité de la vapeur à température constante, il suffira de faire varier la pression de l'air à l'aide de la pompe et d'observer, avec l'indication p du manomètre, le volume v occupé par la vapeur. Le produit pv serait constant si le gaz obéissait à la loi de Mariotte. M. Herwig a trouvé ce produit variable et d'autant plus petit qu'on s'approche davantage de la saturation. On reconnaît que la vapeur est saturée à ce qu'une petite diminution du volume n'est plus accompagnée d'aucune variation appréciable de la pression.

2° Pour étudier la dilatation de la vapeur sous volume con-

(¹) H. HERWIG, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXVII, 1869; *voir* aussi *Traité de Physique* de Wüllner, 3ᵉ édit., t. III, p. 665



stant (1), il suffit d'échauffer graduellement le bain d'eau et de ramener le volume de la vapeur à un repère fixe par l'accrois-

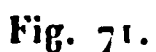


Fig. 71.

sement de la pression. On trouve que la loi de Gay-Lussac ne représente pas la dilatation observée (2).

(1) On pourrait tout aussi bien étudier la dilatation de la vapeur sous pression constante, en ramenant, par un jeu ménagé de la pompe, le niveau du mercure dans le manomètre en regard d'un repère fixe.

(2) En désignant par v_1 le volume occupé à $t°$ par la vapeur saturée, par p_1

3° Si l'on introduit dans le tube *ab* une quantité d'eau pesée d'avance, de l'observation du volume de la vapeur et de la pression correspondante, on déduira la densité.

Les expériences de M. Herwig ont établi, et ce résultat est d'une haute importance pratique, que l'on obtient pour une vapeur déterminée une densité constante, indépendamment de la température à laquelle on l'observe, pourvu que cette vapeur soit assez raréfiée pour obéir exactement à la loi de Mariotte. Ainsi, quand cette loi est applicable, la loi de Gay-Lussac l'est aussi.

Pour l'alcool, M. Herwig a trouvé de cette manière les nombres suivants :

Température.	Densité de vapeur.
23°,0	1,550
30,5	1,555
36,4	1,555
41,9	1,550
47,8	1,552
57,8	1,551
62,9	1,552
99,6	1,548

IDENTITÉ DES GAZ ET DES VAPEURS. — Nous venons de reconnaître que les vapeurs très éloignées de leur point de saturation obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, mais qu'elles s'en écartent de plus en plus à mesure qu'elles sont plus voisines de leur point de liquéfaction. Nous avons déjà constaté les mêmes irrégularités dans la loi de compressibilité des gaz aisément liquéfiables (t. I), et nous avons aussi

---

la pression correspondante, par p et v les valeurs de la pression et du volume, on aurait, d'après M. Herwig, au voisinage de la saturation,

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0,0595\sqrt{273 + t},$$

et toutes les vapeurs s'écarteraient également de la loi de Mariotte à une même température. Une relation de ce genre ne peut évidemment avoir aucune valeur théorique; elle ne sert qu'à représenter d'une façon assez exacte les résultats des expériences de l'auteur.



reconnu que leur coefficient de dilatation est d'autant plus grand qu'on l'observe à température plus basse.

M. Andrews ([1]) a prouvé que l'acide carbonique, lequel obéit presque à la loi de Mariotte à la température de 100° (p. 177), s'écarte beaucoup des lois caractéristiques des gaz parfaits, dès qu'on emploie une pression suffisamment considérable, voici, d'après cet auteur, les valeurs approximatives ([2]) du coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous pression constante :

PRESSIONS en atmosphères.	COEFFICIENT DE DILATATION MOYEN		
	de 0 à 7°,5.	de 0 à 64°.	de 64 à 100°.
atm 17,09	"	0,005136	0,004747
20,10	0,00607	0,005533	0,004958
34,49	0,01097	0,008450	0,006574

Ces coefficients diffèrent autant du coefficient normal 0,00367 que ceux que MM. Fairbairn et Tate ont obtenus pour les vapeurs, notamment pour la vapeur d'eau, sous des pressions voisines de la pression atmosphérique.

Le coefficient de dilatation de l'acide carbonique sous volume constant offre les mêmes irrégularités.

Il est donc impossible d'établir aucune distinction précise entre les gaz et les vapeurs, puisqu'on sait aujourd'hui liquéfier tous les gaz, et que les gaz autrefois réputés permanents ne sont pas exempts des irrégularités que nous constatons à un degré si élevé sur les gaz aisément liquéfiables.

Le Tableau suivant indique les densités d'un certain nombre de gaz et de vapeurs; pour les corps dont la densité ne devient constante qu'à une température assez éloignée de leur point d'ébullition, on a indiqué la température à laquelle la détermination a été faite.

([1]) ANDREWS, *Philosophical Magazine*, 5e série, t. III; 1877.

([2]) Les pressions sont données par un manomètre à air comprimé, et en supposant la loi de Mariotte exacte pour l'air.

Densités des gaz ou des vapeurs.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES chimiques.	VOLUMES représentés par la formule.	ÉQUIVALENTS.	DENSITÉS	
				par rapport à l'air (Air = 1.)	par rapport à l'hydrogène. (Hydrog. = 1.)
Air	"	"	"	1,000	14,438
Hydrogène	H	1	1	0,06926	1,0
Chlore	Cl	1	35,5	2,422	34,9
Brome	Br	1	80	5,54	79,9
Iode	I	1	127	8,716	125,8
Carbone (calculé)	C	$\frac{1}{2}$	6	0,832	12,0
Cyanogène	$Cy = C^2Az$	1	26	1,8064	26,1
Méthyle (calculé)	$Me = C^2H^3$	1	15	1,0365	15,0
Éthyle (calculé)	$Éth = C^4H^5$	1	29	2,0462	29,5
Acide chlorhydrique	HCl	2	36,5	1,2474	18,0
Acide iodhydrique	HI	2	128	4,428	63,9
Acide cyanhydrique	HCy	2	27	0,9476	13,7
Oxygène	O	$\frac{1}{2}$	8	1,1056	15,96
Soufre à 500°	S	"	"	6,62	95,5
Soufre à 1000°	S	$\frac{1}{2}$	16	2,22	32,0
Eau	HO	1	9	0,623	9,0
Hydrogène sulfuré	HS	1	17	1,1912	17,2
Acide sulfureux	SO^2	1	32	2,234	32,2
Acide sulfurique anhydre	SO^3	1	40	2,763	39,9
Azote	Az	1	14	0,9714	14,0
Protoxyde d'azote	AzO	1	22	1,527	22,0
Bioxyde d'azote	AzO^2	2	30	1,039	15,0
Acide hypoazotique (à 183°)	AzO^4	2	46	1,57	22,7
Ammoniaque	AzH^3	2	17	0,591	8,5
Phosphore	Ph	$\frac{1}{2}$	31	4,42	63,8
Hydrogène phosphoré	PhH^3	2	34	1,184	17,1
Protochlorure de phosphore	$PhCl^3$	2	137,5	4,742	68,4
Oxychlorure de phosphore	PhO^2Cl^3	2	153,5	5,3	76,5
Arsenic	As	$\frac{1}{2}$	75	10,6	152,8
Hydrogène arsénié	AsH^3	2	78	2,695	38,9
Chlorure d'arsenic	$AsCl^3$	2	181,5	6,300	90,9
Iodure d'arsenic	AsI^3	2	456	16,1	232,4

Densités des gaz ou des vapeurs (suite)

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES chimiques.	VOLUMES représentés par la formule.	ÉQUIVALENTS.	DENSITÉS par rapport à l'air. (Air = 1.)	DENSITÉS par rapport à l'hydrogène. (Hydrog. = 1)
Oxyde de carbone........	CO	1	14	0,967	13,9
Acide carbonique..........	CO^2	1	22	1,5290	22,1
Gaz des marais............	CH^2	1	8	0,559	8,1
Chlorure de carbone.......	CCl^2	1	77	5,415	78,2
Sulfure de carbone........	CS^2	1	38	2,645	38,2
Chlorure de silicium.......	$SiCl^4$	2	170	5,939	85,7
Fluorure de silicium.......	$SiFl^4$	2	104	3,600	52,0
Perchlorure d'étain........	$SnCl^4$	2	260	9,199	132,7
Chlorure de zirconium.....	$ZrCl^4$	2	232	8,15	117,7
Chlorure de titane.........	$TiCl^4$	2	192	6,836	98,7
Chlorure de bore..........	$BoCl^3$	2	117,5	3,942	56,9
Bromure de bore..........	$BoBr^3$	2	251	8,78	126,8
Fluorure de bore..........	$BoFl^3$	2	68	2,369	34,2
Chlorure d'antimoine......	$SbCl^3$	2	228,5	7,8	112,5
Chlorure de bismuth.......	$BiCl^3$	2	316,5	11,35	163,9
Chlorure d'aluminium.....	Al^2Cl^3	1	134	9,34	134,8
Bromure d'aluminium	Al^2Br^3	1	267,5	18,62	268,7
Iodure d'aluminium	Al^2I^3	1	408,5	27,0	389,1
Perchlorure de fer.........	Fe^2Cl^3	1	162,5	11,39	164,3
Acide osmique	OsO^4	1	131,5	8,89	128,3
Zinc-éthyle...............	Zn Éth	1	61,5	4,259	61,5
Cadmium................	Cd	1	56	3,94	56,9
Mercure..................	Hg	1	100	6,976	100,7
Chlorure mercurique.......	HgCl	1	135,5	9,8	141,4
Bromure mercurique.......	HgBr	1	180	12,16	175,6
Iodure mercurique.........	HgI	1	227	15,9	229,6
Chlorure mercureux.......	Hg^2Cl	2	235,5	8,21	118,5
Bromure mercureux	Hg^2Br	2	280	10,14	146,4
Éthylène.................	C^2H^2	1	14	0,9784	14,1
Alcool absolu.	C^2H^3O	1	23	1,6133	23,3
Éther	C^4H^5O	1	37	2,5860	37,3
Essence de térébenthine (térébenthène)...........	$C^{10}H^8$	1	68	4,764	68,7

CHAPITRE IX.

MESURE DE LA FORCE ÉLASTIQUE MAXIMUM DES VAPEURS.

Mesure des forces élastiques maxima de la vapeur d'eau : 1° entre 0° et 100°; 2° au-dessous de zéro; 3° au-dessus de 100°. — Travail de Dulong et Arago. — Expériences de Regnault. — Résultats de ces expériences. — Tableau des forces élastiques maxima de la vapeur d'eau.— Détermination du point 100. — Thermomètre hypsométrique.
Forces élastiques maxima des divers liquides, — des mélanges, — des dissolutions salines.

MESURE DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU.

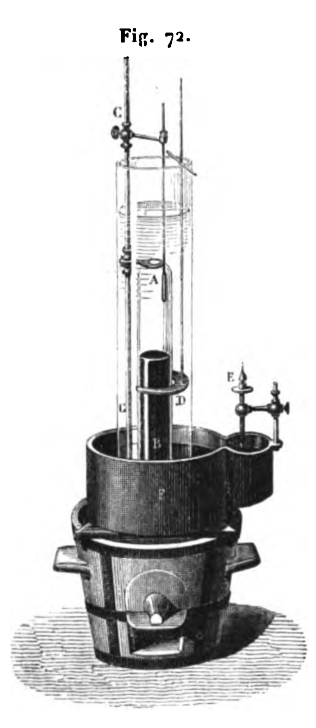
Puisque la vapeur d'eau atteint des tensions maxima qui croissent avec la température, il faut chercher expérimentalement la loi de progression qu'elles suivent. Il n'est pas de sujet dans la Physique qui ait été l'objet de travaux plus nombreux que celui qui va nous occuper. Nous nous bornerons à exposer les plus exacts, à développer les meilleures méthodes; puis nous les discuterons et nous terminerons en faisant connaître les formules empiriques que l'on a proposées pour représenter les variations des forces élastiques à diverses températures.

I. **Entre zéro et 100°**. — Les essais tentés au siècle dernier par Ziegler (1), Watt (2), Bétancourt (3), Southern (4), Schmidt (5) et beaucoup d'autres (6) offrent peu d'intérêt. C'est

(1) Ziegler, *Specimen physico-chimicum de digestore Papini*, p. 48. Basel, 1759.
(2) Watt, *Robison's System of mechanical Philosophy*, édition de Brewster, t. II, p. 29; 1814.
(3) Bétancourt, *Mémoire sur la force expansive de la vapeur*. Paris, 1792.
(4) Southern, *Robison's System of mechanical Philosophy*, t. II, p. 170.
(5) Schmidt, *Journal de Physique* de Green, t. IV, p. 151.
(6) *Voir* Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. I, p. 465.

à Dalton ([1]) que l'on doit la découverte des propriétés des vapeurs, et c'est lui qui appliqua le premier, à la mesure de la force élastique de la vapeur d'eau, les notions exactes qu'il avait à ce sujet : voici la méthode qu'il employa (*fig.* 72). Une marmite en fonte contenant du mercure sert de cuvette ; dans celle-ci plongent un baromètre *b* et un second tube *a* pareil au premier, à cette exception près qu'on y a introduit une petite quantité d'eau pour produire la vapeur ; tous deux sont maintenus par une pièce métallique fixée à la colonne CC. Pour les pouvoir élever à une température quelconque et égale on les a entourés d'un large manchon de verre appuyé sur le fond de la marmite, soutenu par la colonne CC au moyen d'un anneau et rempli d'eau. Il est clair que cette eau est supportée par le mercure de la cuvette qui baisse un peu à l'intérieur pour se relever extérieurement, et qu'en plaçant l'appareil tout entier sur un fourneau allumé on échauffe à la fois le mercure et l'eau et, par suite, les deux tubes *a* et *b*. On rendait la température sensiblement constante dans toute la masse en la remuant continuellement avec un agitateur DD'EE', et de temps en temps on interrompait cette agitation pour observer à la fois la température et la pression.

Fig. 72.



La température était donnée par plusieurs thermomètres échelonnés dans toute la hauteur de l'appareil, et l'on prenait la moyenne de leurs indications. Pour obtenir la pression, on mesurait la différence de hauteur *h* de deux baromètres au

---

([1]) DALTON, *Annales de Gilbert*, t. XV, p. 1, et *Mémoires de la Société de Manchester*, t. XV, p. 409.

moyen d'une règle divisée contre laquelle ils étaient appuyés. Mais, comme le mercure de ces baromètres est à une température t qui change à tout instant, et que sa densité varie d'une expérience à l'autre, il fallait ramener la dépression observée à ce qu'elle serait si le mercure conservait toujours la même densité qu'à zéro; il fallait conséquemment diviser h par $(1 + mt)$, m étant le coefficient de dilatation absolue du mercure. On faisait d'abord des observations successives en élevant progressivement la température jusqu'au voisinage de 100°. A ce moment, la tension et la dépression h approchant de 760^{mm}, on ne pouvait plus continuer les mesures. Ensuite on laissait refroidir l'appareil et l'on observait de temps en temps pendant que la température diminuait, comme on l'avait fait pendant qu'elle s'élevait.

Ce procédé est loin d'être irréprochable. Quoi qu'on fasse, il est impossible d'obtenir une température rigoureusement uniforme dans toute l'étendue du manchon. On ne remédie pas à cet inconvénient en prenant la moyenne des divers thermomètres, car c'est la température de la vapeur qu'il faut obtenir et non celle de l'eau; et, comme cette vapeur est inégalement échauffée en ses divers points, on ne sait pas à laquelle de ces diverses températures correspond la dépression que l'on observe : de là une incertitude qui augmente quand la tension et la longueur de l'espace occupé par la vapeur s'accroissent. Outre cela les besoins actuels de la Physique demandent qu'on observe les hauteurs du mercure avec un cathétomètre et non point à l'œil, comme le faisait Dalton; mais cela est impossible tant que l'on enferme les baromètres dans un manchon de verre soufflé, qui est nécessairement irrégulier et qui introduit des erreurs de réfraction.

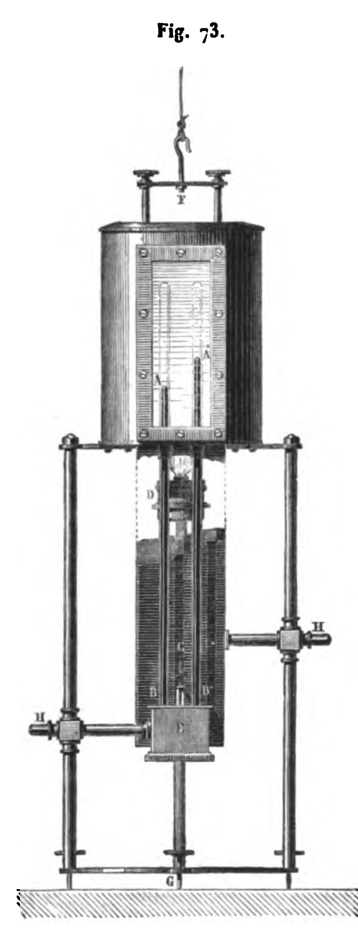
M. Kæmtz [1] fit disparaître à la fois ces deux causes d'erreur en supprimant le manchon et en exposant les deux tubes aux variations naturelles de la température atmosphérique pendant les diverses saisons. Ses expériences, continuées pendant deux années, lui ont donné entre — 19° et + 26° de très nombreuses déterminations parfaitement précises. Il y avait pour la Météo-

---

[1] KÆMTZ, *Traité de Météorologie*, t. I, p. 290.

rologie un intérêt spécial à faire ces déterminations dans ces limites de température; mais les besoins de la Physique exigeaient qu'on pût les exécuter dans un délai moins long, et c'est ce que fit Regnault.

Fig. 73.

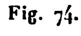


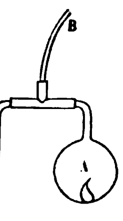
Regnault (¹) conserva la méthode de Dalton, mais il modifia l'appareil précédent et il en réduisit l'application aux températures qui ne dépassent pas 50°, c'est-à-dire aux cas où l'on peut obtenir une température uniforme dans le manchon. Les deux baromètres AB, A'B' reposent dans une cuvette commune E (*fig.* 73), et, s'élevant verticalement, ils traversent le fond d'une large caisse cylindrique de zinc qui remplace le manchon. Une fenêtre en glace laisse voir les tubes dans l'intérieur, et, comme elle ne produit pas de réfractions irrégulières, on peut relever les sommets du mercure avec un cathétomètre. La caisse est chauffée par une lampe à alcool D, que l'on soulève ou qu'on abaisse à volonté, ce qui permet d'atteindre des températures plus ou moins élevées et de les maintenir invariables. Un agitateur F, constamment en mouvement, mêle toutes les couches d'eau et peut égaliser les températures, ce qui est beaucoup plus aisé

(¹) Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 465, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 273.

que précédemment, puisque la caisse est large, peu élevée et qu'on s'arrête à la température de 50°. Regnault avait eu soin de déterminer d'avance la valeur de la dépression capillaire qui n'était point égale dans les deux tubes, car le mercure est mouillé d'un côté, tandis qu'il est sec de l'autre. Enfin il ajoutait à la pression du mercure celle qui provenait de la petite quantité d'eau qui lui est superposée dans le baromètre à vapeur AB.

Comme il est toujours important de varier les méthodes pour chercher à découvrir les inexactitudes particulières à chaque appareil, Regnault fit une seconde série d'observations en donnant une autre forme au baromètre à vapeur. Il le termina par la pièce représentée à part (*fig.* 74). Elle se compose d'un ballon A où l'on met à l'avance des ampoules exactement remplies d'eau, et d'un tube B qui se raccorde avec la machine pneumatique et qu'on peut fermer soit par un robinet, soit en le fondant à la lampe. On fit d'abord le vide sec, on ferma le tube B, et, comme il restait de l'air dans l'appareil, on commença par mesurer sa pression. Pour cela on chauffa progressivement la caisse jusqu'à 50°, ce qui était insuffisant pour crever les ampoules, et l'on observa les différences de niveau des deux baromètres à des températures très rapprochées, ce qui donna la loi empirique des tensions de l'air. Cela fait, Regnault chauffa directement le ballon avec une lampe; les ampoules crevèrent, le liquide qu'elles contenaient se répandit dans l'intérieur et la vapeur qu'il produisit ajouta sa tension à celle de l'air. Alors on recommença à mesurer les dépressions à diverses températures et, en retranchant de cet effet total la pression qui est due à l'air seul, on eut une seconde Table des forces élastiques de la vapeur d'eau. Elle fut sensiblement la même que la première.

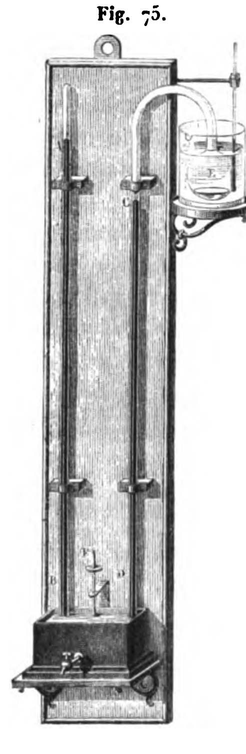

Fig. 74.



II. AU-DESSOUS DE ZÉRO. — Cette méthode de Dalton ainsi réduite, variée et perfectionnée, et qui suffit pour les températures comprises entre zéro et 50°, n'aurait pu servir au-dessous de zéro sans une heureuse modification, introduite par Gay-

Lussac ([1]), qui eut l'idée d'y appliquer la propriété des parois froides. Dans son appareil, que l'on voit *fig.* 75, il y a encore deux baromètres voisins AB et CD : rien n'est changé au premier, qui est vide; mais le second CD, qui contient l'eau, se recourbe à son sommet, se termine par un ballon E et plonge dans un mélange réfrigérant. On sait que la tension définitive qui s'établit dans ce tube est celle qui correspond à la température de ce mélange réfrigérant : par conséquent l'appareil est dans les mêmes conditions que si la chambre à vapeur tout entière était refroidie; et comme les deux tubes sont placés dans l'air, on mesure aisément au cathétomètre la différence des niveaux. Après Gay-Lussac, Regnault a employé cette méthode en prenant la précaution essentielle de préparer le mélange réfrigérant avec du chlorure de calcium et de la neige, mélange qui est liquide, qu'on peut agiter et dont on peut rendre la température homogène.

Fig. 75.



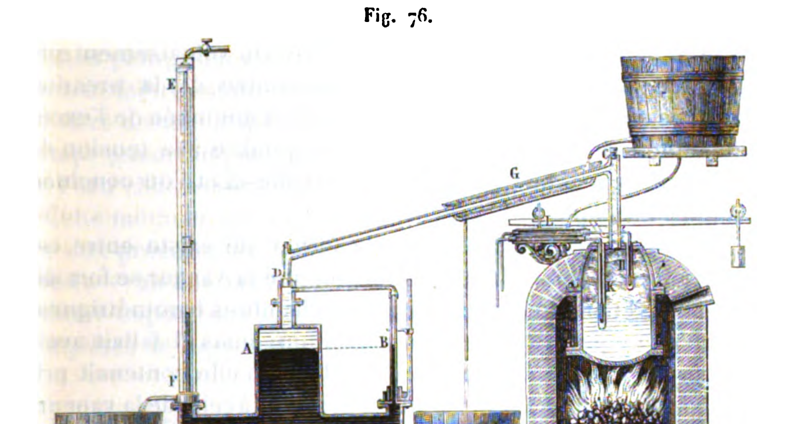
III. AU-DESSUS DE 100°. — TRAVAIL DE DULONG ET ARAGO ([2]). — Nous allons aborder maintenant la mesure des tensions à des températures supérieures à 100°. Ici la question rencontre de plus grandes difficultés, mais elle prend un intérêt plus pratique; aussi est-ce par une délégation spéciale du Gouvernement qu'une Commission, dont Arago faisait partie et dont Dulong était l'âme, entreprit les expériences très étendues que nous allons résumer. Voici comment les appareils étaient disposés (*fig.* 76).

([1]) Gay-Lussac, voir *Traité de Physique* de Biot, t. Ier, p. 287.

([2]) Dulong et Arago, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. X, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII, p. 74; 1830.

La vapeur se formait dans un générateur K en tôle épaisse. C'était un cylindre vertical sur lequel étaient boulonnés, en bas un fond légèrement concave et en haut un couvercle hémisphérique tronqué par une surface plane horizontale. Sur ce couvercle on voit une soupape de sûreté L, un tube central C qui donnait issue à la vapeur, et deux autres trous latéraux dans lesquels étaient rivés deux canons de fusil K et H, qui

Fig. 76.



s'enfonçaient, le premier jusqu'au fond, le second jusqu'au milieu du générateur. Tous deux contenaient du mercure au milieu duquel plongeaient deux thermomètres, et ceux-ci, garantis de la pression par la résistance des tubes, prenaient et mesuraient la température, l'un du milieu, l'autre du fond de la chaudière. Toutefois, si l'on eût laissé leur tige se prolonger dans l'air, elle y eût été à une température inconnue et très inférieure à celle de leurs réservoirs; mais, pour éviter la cause d'erreur que cette circonstance eût entraînée, on avait pris la précaution de recourber ces tiges horizontalement, de les enfermer dans des réfrigérants pleins d'eau, et, par un calcul de correction très simple, on obtenait la température vraie de la vapeur.

Tels étaient la chaudière et le procédé pour déterminer la température; il faut dire maintenant comment on mesurait la pression. Le tube central C était raccordé avec un conduit incliné CD toujours plein d'eau et toujours maintenu à une température fixe par un réfrigérant G. Ce conduit était lui-même boulonné sur la tubulure centrale du vase de fonte A qui avait servi à l'étude de la loi de Mariotte. Le manomètre EF, entouré d'eau froide, plongeait dans l'orifice F, et enfin un tube de verre B, qui joignait la troisième à la première tubulure, indiquait le niveau AB du mercure. On voit aisément que la force élastique de la vapeur, augmentée de la pression exercée sur AB par l'eau du conduit CD et diminuée de l'excès de hauteur du mercure dans EF, fait équilibre à la tension de l'air dans le manomètre; on mesurait celle-ci et l'on concluait la force élastique de la vapeur.

Malgré la grande différence de forme qui existe entre cet appareil et les précédents, on conçoit que la vapeur se formait dans le générateur comme dans les chambres barométriques, et qu'elle y prenait sa tension maximum; mais il fallait avoir entièrement enlevé de la chaudière l'air qu'elle contenait primitivement et qui aurait ajouté sa pression à celle de la vapeur. Pour y réussir, on faisait bouillir l'eau pendant quelque temps sous la pression atmosphérique, en laissant ouverte l'extrémité C du tube central; on la fermait ensuite au moyen d'un bouchon à vis après l'expulsion totale de l'air, et l'on voyait croître à la fois la température et la pression. Quand on avait à peu près atteint la température à laquelle on voulait observer, on fermait les issues du fourneau : la marche ascendante se ralentissait; puis elle atteignait un maximum, et à ce moment on lisait les indications des thermomètres et du manomètre.

Dulong et Arago firent trente observations seulement, qui étaient espacées à peu près également entre 100° et 224°, et qui correspondaient à des pressions comprises entre 1 et 24^{atm}. En 1830, une nouvelle Commision, composée d'ingénieurs et de physiciens américains [1], recommença le travail de Dulong

---

(1) *Encyclopédie britannique*, t. XX, p. 558; *voir* le Mémoire de M. Regnault, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 467.

et Arago, en employant des appareils identiques; mais les résultats obtenus ne furent pas d'accord avec ceux des expérimentateurs français ([1]). La méthode employée était donc défectueuse : de nouvelles expériences devenaient nécessaires. Elles furent exécutées presque simultanément, en 1843, par Magnus ([2]) et par Regnault ([3]) et donnèrent cette fois des résultats à peu près identiques.

Voici en deux mots comment opérait Magnus : la vapeur est produite dans la branche fermée d'un très court baromètre à siphon plongé dans un vase à eau chaude; la branche ouverte du baromètre est en relation d'une part avec un manomètre à air libre destiné à mesurer la pression, d'autre part avec une pompe pneumatique qui sert à la faire varier. La température de l'eau chaude est donnée par un thermomètre à air.

Cette méthode est à l'abri des reproches que l'on peut adresser aux précédentes, mais elle n'a été étendue par son auteur que de -20 à $+115°$.

Nous exposerons avec détail les expériences beaucoup plus complètes de Regnault.

EXPÉRIENCES DE REGNAULT. — Regnault abandonna complètement le procédé dont on s'était servi jusqu'alors; il fit choix d'une méthode infiniment meilleure, que Dulong avait imaginée et employée autrefois, et qui se fonde sur les lois de l'ébullition. Nous verrons plus tard qu'à la température de l'ébullition d'un liquide la force élastique de sa vapeur est égale à la pression qu'il supporte. Conséquemment, si l'on fait bouillir l'eau dans une enceinte fermée sous des pressions progressivement croissantes que l'on déterminera, elle atteindra des températures d'ébullition qui croîtront en même temps; on les mesurera, et, pour chaque cas, la force élastique de la

---

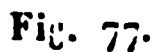
([1]) Le désaccord atteignait $0^{atm},65$ à $175°$.

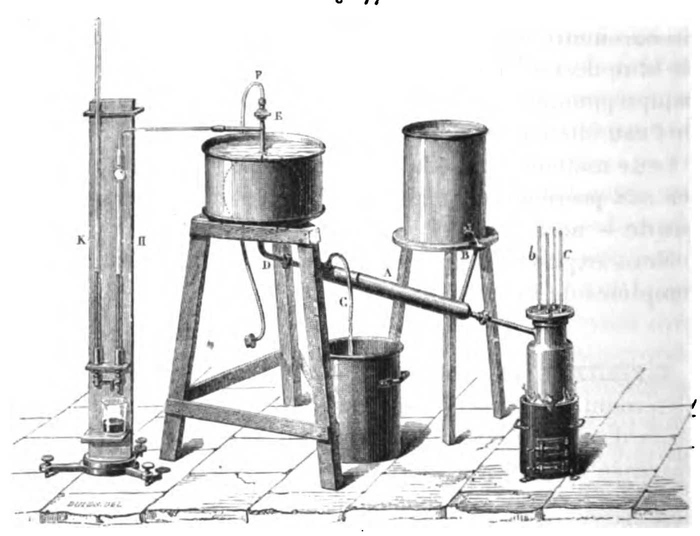
([2]) MAGNUS, *Annales de Poggendorff*, t. LXI, p. 226, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 69; 1843.

([3]) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 467, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 273; 1843.

vapeur à ces températures sera égale à la pression exercée. Tel est le principe adopté par Regnault. Indiquons maintenant comment les appareils ont été disposés.

La vapeur se forme dans une cornue en cuivre épais chauffée par un petit fourneau (*fig.* 77). Quatre tubes soudés dans le couvercle, ouverts par le haut et fermés par le bas, plongent dans l'intérieur à des profondeurs différentes. C'est dans ces tubes, et au milieu d'une masse d'huile qui les remplit, que


Fig. 77.



l'on introduit les thermomètres destinés à mesurer la température de la vapeur en ses différents points. Le col de la cornue est constitué par un tube AD qui se dirige en montant vers un réservoir G dans lequel il débouche; il est enveloppé par un manchon A où l'on fait constamment passer un courant d'eau froide de B en C. De cette façon, les vapeurs se condensent aussitôt que l'ébullition les amène dans le col, et le liquide qui résulte de cette liquéfaction retombe dans la cornue qui ne se vide jamais et où la pression demeure constante. Le réservoir G est une sphère de cuivre; il a une capacité très grande; il est soutenu dans une cuve en zinc remplie d'eau et n'éprouve pen-

dant la durée des expériences que des variations de température insignifiantes; il est mis en rapport par un tube à robinet EF, soit avec une machine pneumatique, soit avec une pompe de compression, ce qui permet de maintenir dans tout l'appareil une pression égale, constante et aussi faible ou aussi grande qu'on le veut; enfin il est en communication, soit avec un baromètre différentiel, soit avec un manomètre à air libre HK, qui mesurent la pression, suivant qu'elle est inférieure ou supérieure à celle de l'atmosphère.

L'appareil que nous venons de décrire et qui est dessiné dans la figure précédente était destiné à des tensions voisines de la pression atmosphérique; quand on voulut étendre les expériences jusqu'à des limites plus élevées, il fallut en établir un autre avec plus de solidité et de plus grandes dimensions. Alors la cornue était plus profonde et la colonne de mercure des thermomètres put y être plongée en entier, ce qui dispensa de toute correction; le réservoir d'air était un vaste cylindre de cuivre boulonné; la machine de compression fut remplacée par une pompe foulante à plusieurs corps, qui était manœuvrée par quatre hommes ou par une machine à vapeur, et qui pouvait comprimer l'air jusqu'à 30^{atm}; enfin la pression se mesurait par un manomètre à air libre de 20^{m} de hauteur. On suivait d'ailleurs pour la mesure de ces pressions la même marche qu'à l'occasion de la loi de Mariotte; on s'astreignait aux mêmes précautions que nous avons décrites, tome Ier, et l'on arrivait à la même exactitude. Les *fig.* 2, 3 et 4, *Pl. I*, tome Ier, représentent l'appareil que possède l'École Polytechnique : il ne diffère que par des détails de forme sans importance de celui qui servit à Regnault. La cornue se voit en N, les thermomètres en TT, le réfrigérant en MM et le réservoir en I. Le reste de l'appareil et le détail de ses diverses parties ont été expliqués à propos de la loi de Mariotte; nous n'y reviendrons pas.

Les expériences se font avec une facilité et une précision qui étonnent. Aussitôt qu'on a établi dans l'appareil une pression donnée, les thermomètres arrivent à une température fixe et la conservent aussi longtemps qu'on le veut. Après avoir attendu quelques minutes, on note les indications des thermo-

mètres et du manomètre, puis on augmente la pression; alors les thermomètres montent, redeviennent bientôt stationnaires, et l'on recommence à observer. Regnault s'est arrêté à 230° sous une pression d'environ $27^{atm},5$.

Après avoir fait connaître les procédés, nous devons montrer en quelques mots les avantages des uns et les inconvénients des autres. Dans les expériences de Dulong et Arago toutes les observations se faisaient au moment où, les issues du fourneau étant bouchées, les thermomètres arrivaient à un maximum. Ce maximum ne durait pas longtemps et il fallait se hâter, ce qui est un inconvénient. D'un autre côté, comme les thermomètres ne donnent la température d'une enceinte qu'après le temps nécessaire pour les échauffer, la température avait déjà baissé dans la chaudière quand ces thermomètres indiquaient le maximum. Il n'en était pas de même du manomètre, qui accuse instantanément la pression et toutes ses variations. De là il suit que les deux mesures ne correspondaient pas exactement à une même époque de l'expérience. Une autre cause d'erreur vient de l'emploi même du manomètre à air comprimé, car la sensibilité de cet appareil diminue quand la pression augmente, et les inexactitudes de la loi de Mariotte s'introduisent dans la mesure des pressions. Enfin les températures étaient mesurées par des thermomètres à mercure qui ne sont ni comparables ni définis aux températures élevées qu'il fallait mesurer; cette dernière cause d'erreur suffirait à expliquer la divergence des résultats de Dulong et Arago et de la Commission américaine.

La méthode fondée sur l'ébullition continue de l'eau dans une enceinte où la pression reste constante ne mérite aucun de ces reproches; elle offre cet avantage spécial de convenir également bien aux pressions faibles ou élevées; elle est générale, elle est simple, et nous avons toute raison de la préférer. A ces avantages, qui viennent du procédé considéré en lui-même, s'ajoutent d'autres causes de supériorité qui viennent de l'exécution des mesures. La pression ayant été constamment mesurée par un manomètre à air libre, la loi de Mariotte n'intervenait pas. Les thermomètres, il est vrai, étaient en cristal, mais ils étaient identiques entre eux; ils

avaient été comparés attentivement avec un thermomètre à air, et Regnault conserva dans le résumé de ses observations, non pas les indications de ces instruments, mais celles du thermomètre à air qui leur correspondent : ils ne servaient conséquemment que comme intermédiaires, et dès lors il ne reste aucune incertitude sur les températures mesurées.

RÉSULTATS DES OBSERVATIONS DE REGNAULT. — Les observations une fois faites et résumées, il faut les coordonner et chercher la loi continue qu'elles suivent. A cet effet, on peut construire une courbe dont les abscisses soient les températures, et les ordonnées les pressions correspondantes. Regnault avait fait plus de mille observations; il les représenta graphiquement sur la même planche de cuivre qui avait reçu les courbes de la dilatation du mercure, et il employa de tout point les procédés que nous avons décrits (p. 38). Nous rappellerons seulement que la planche était carrée, qu'elle avait été divisée en 10000 petits carrés égaux dans lesquels on traçait chaque point par l'intersection de deux traits rectangulaires que l'on marquait avec une petite machine à diviser.

En gravant ces divers points, Regnault put remarquer que chaque série d'expériences se traduit isolément par une ligne parfaitement régulière; mais les courbes qui représentent des séries différentes sont distinctes et sensiblement parallèles. Cela montre, conformément à ce que nous avons souvent répété, que chaque appareil, que chaque série de mesures comporte des causes d'erreur constantes, et l'on en conclut que le seul moyen de les éliminer est de multiplier les observations en changeant à chaque fois les circonstances qui peuvent introduire ces erreurs. C'est ainsi que Regnault a réussi à apprécier les oscillations extrêmes de ses mesures et qu'il a pu définitivement tracer une courbe moyenne. Celle-ci doit maintenant se substituer aux expériences qu'elle résume en les corrigeant, et, quand on voudra savoir quelle est la tension de la vapeur correspondant à une température donnée, on la mesurera sur la courbe.

Mais ce tracé graphique n'est qu'un premier pas fait dans ce travail de coordination : il faut exprimer par une formule la

loi des tensions, ou, si l'on veut, il faut chercher l'équation empirique de la courbe.

Trois formes de fonctions ont paru s'accorder avec la marche générale des forces élastiques. La première, proposée par Young (1), est la suivante :

$$(\alpha) \qquad F = (a + bt)^m.$$

Les coefficients a et b ont été calculés par divers savants d'après les expériences qu'ils avaient à leur disposition. Voici ceux qui ont été donnés par les auteurs dont les noms suivent; F exprime la force élastique en millimètres, $\frac{F}{760}$ la même force en atmosphères, et t la température centigrade :

Tredgold (2).. $\frac{F}{10} = \left(\frac{t+75}{85}\right)^6,$

Coriolis (3)... $\frac{F}{760} = \left(\frac{1+0{,}01878\,t}{2{,}878}\right)^{5,355},$

Dulong (4)... $\frac{F}{760} = (1 + 0{,}7153\,T)^5, \quad T = \frac{t-100}{100}.$

Roche (5), en se laissant guider par des idées théoriques, est arrivé à la deuxième formule

$$(\beta) \qquad \frac{F}{760} = 10^{\frac{0{,}1644\,x}{1+0{,}03\,x}}, \quad x = t - 100,$$

que Magnus (6) a modifiée comme il suit :

$$F = 4{,}525 . 10^{\frac{7{,}4475\,t}{234{,}69+t}}.$$

(1) Young, *Natural Philosophy*, t. II, p. 400.

(2) Tredgold, *Traité des machines à vapeur*, p. 101; 1828.

(3) Coriolis, *Du calcul de l'effet des machines*, p. 58; 1829.

(4) Dulong et Arago, *Mémoires de l'Institut*, t. X, p. 230, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII, p. 74; 1830.

(5) Roche, *voir* le Mémoire de Dulong et Arago.

(6) Magnus, *Annales de Poggendorff*, t. LXI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, p. 69; 1844.



Elle rentre dans la forme plus générale

$$H = a.10^{\frac{tf(t)}{1+\alpha t}}$$

proposée par MM. Raoul Pictet et Cellérier et employée par M. Broch (1).

Enfin Biot (2) a adopté la troisième forme de fonction

$$(\gamma) \qquad \log F = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Dulong (3) avait comparé les quatre premières formules à ses observations. Le Tableau suivant montre que toutes les quatre concordent sensiblement avec l'expérience.

Résultats de Dulong.

TENSION.	TEMPÉRATURE DU THERMOMÈTRE A MERCURE				
	observé.	Tredgold.	Coriolis.	Dulong.	Roche.
atm	o	o	o	o	o
2,14	123,70	123,54	123,45	122,97	123,58
4,57	149,70	150,39	150,30	149,77	150,23
6,49	163,40	164,06	164,10	163,47	163,90
11,63	188,50	188,44	189,02	188,60	188,63
17,18	206,80	206,15	207,43	207,20	207,04
21,55	218,40	216,29	218,66	218,50	218,01
23,93	224,14	222,09	224,00	224,02	223,40

En essayant de représenter ses expériences par ces diverses lois, Regnault a reconnu d'abord que la fonction $(a+bt)^m$ pouvait bien convenir dans une étendue limitée de l'échelle thermométrique, par exemple de 100 à 230°, mais qu'elle devenait fautive au-dessous de 100°, et il l'a abandonnée.

La formule de Roche, au contraire, étant remarquablement

---

(1) *Travaux du Bureau international des Poids et Mesures*, t. I, A, p. 21; 1881.

(2) *Connaissance des Temps* pour 1844.

(3) Dulong et Arago, *loc. cit.*

d'accord avec les expériences, Regnault l'écrit sous la forme générale

$$F = a\alpha^{\frac{x}{1+mx}}, \quad x = t + 20,$$

et il détermine les coefficients a, α et m à l'aide de trois points pris sur la courbe graphique et également espacés dans toute l'étendue de l'échelle. Il a trouvé

$$m = 0,004788221,$$
$$\log a = \bar{1},9590414, \quad \log \alpha = 0,0383818.$$

Mais la fonction proposée par Biot est celle qui a paru à Regnault la plus propre à représenter les observations. Il en a déterminé les coefficients comme il suit :

$$\log F = a - b\alpha^x - c\beta^x, \quad x = t + 20,$$
$$a = 6,2640348,$$
$$\log b = 0,1397743, \quad \log \alpha = \bar{1},994049292,$$
$$\log c = 0,6924351, \quad \log \beta = \bar{1},998343862.$$

Le Tableau suivant permet de reconnaître que cette formule donne en effet de bons résultats.

TEMPÉRATURE du thermomètre à air.	TENSION OBSERVÉE.	DIFFÉRENCE AVEC LE CALCUL.
	mm	
— 20	0,91	0,00
— 10	2,08	+ 0,11
0	4,60	+ 0,12
+ 20	17,59	+ 0,09
+ 50	91,98	— 0,04
70	233,09	— 0,02
120	1489,00	— 2,28
150	3572,00	— 9,23
200	11660,00	—29,00
230	20915,00	—11,38

Diverses inexactitudes d'ordre secondaire ont été récemment mises en évidence dans les calculs de Regnault. Il devenait

nécessaire d'appliquer à ces observations très exactes une méthode de calcul rigoureuse, et c'est ce qu'a fait M. Broch pour toutes les températures comprises entre — 30° et 101°. Les pressions sont évaluées en colonnes de mercure normales, c'est-à-dire ramenées à la température de 0°, à la densité 13,59593 du mercure, à la latitude de 45° et au niveau de la mer : les températures sont les températures *normales*, telles que le point 100° correspond à l'ébullition de l'eau sous une pression de 760^{mm} de mercure normal. La formule suivante, qui est un cas particulier de celle de MM. Pictet et Cellérier, a été employée par M. Broch :

$$H = A\,10^{\frac{\beta t + \gamma t^2 + \delta t^3 + \varepsilon t^4 + \varphi t^5}{1 + \alpha_0 t}}$$

et les valeurs calculées des divers coefficients sont

$$\begin{aligned}
A &= 4{,}5686859,\\
\alpha_0 &= 0{,}003667458,\\
\beta &= 10^{-2}.3{,}134366174,\\
\gamma &= -\,10^{-5}.1{,}416112423,\\
\delta &= 10^{-7}.1{,}935338308,\\
\varepsilon &= -\,10^{-9}.2{,}646535103,\\
\varphi &= 10^{-11}.1{,}139377158.
\end{aligned}$$

Le Tableau suivant est extrait d'un Tableau plus étendu publié par M. Broch.

Force élastique de la vapeur d'eau de — 30° à + 101° d'après les expériences de Regnault et les calculs de M. Broch.

TEMPÉRATURE en degrés normaux.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres de mercure normaux.	TEMPÉRATURE en degrés normaux.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres de mercure normaux.	TEMPÉRATURE en degrés normaux.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres de mercure normaux.
o	mm	o	mm	o	mm
— 30	0,3805	30	31,5096	74	276,8675
— 25	0,6064	31	33,3664	75	288,7640
— 20	0,9441	32	35,3181	76	301,0860
— 15	1,4390	33	37,3689	77	313,8457
— 10	2,1514	34	39,5228	78	327,0549
— 9	2,3266	35	41,7842	79	340,7265
— 8	2,5143	36	44,1577	80	354,8730
— 7	2,7153	37	46,6477	81	369,5075
— 6	2,9304	38	49,2590	82	384,6432
— 5	3,1605	39	51,9965	83	400,2933
— 4	3,4065	40	54,8651	84	416,4721
— 3	3,6693	41	57,8700	85	433,1938
— 2	3,9499	42	61,0167	85,1	434,8964
— 1	4,2493	43	64,3104	85,2	436,6046
0	4,5687	44	67,7568	85,3	438,3184
+ 1	4,9091	45	71,3619	85,4	440,0378
2	5,2719	46	75,1314	85,5	441,7628
3	5,6582	47	79,0714	85,6	443,4935
4	6,0693	48	83,1883	85,7	445,2298
5	6,5067	49	87,4882	85,8	446,9719
6	6,9718	50	91,9780	85,9	448,7196
7	7,4660	51	96,6644	86,0	450,4730
8	7,9909	52	101,5541	86,1	452,2321
9	8,5484	53	106,6546	86,2	453,9969
10	9,1398	54	111,9730	86,3	455,7675
11	9,7671	55	117,5162	86,4	457,5438
12	10,4322	56	123,2925	86,5	459,3260
13	11,1370	57	129,3095	86,6	461,1139
14	11,8835	58	135,5750	86,7	462,9077
15	12,6739	59	142,0973	86,8	464,7073
16	13,5103	60	148,8848	86,9	466,5127
17	14,3950	61	155,9456	87,0	468,3240
18	15,3304	62	163,2889	87,1	470,1410
19	16,3189	63	170,9236	87,2	471,9644
20	17,3632	64	178,8585	87,3	473,7934
21	18,4659	65	187,1028	87,4	475,6284
22	19,6297	66	195,6663	87,5	477,4693
23	20,8576	67	204,5586	87,6	479,3162
24	22,1524	68	213,7895	87,7	481,1690
25	23,5174	69	223,3691	87,8	483,0278
26	24,9556	70	233,3079	87,9	484,8927
27	26,4705	71	243,6163	88,0	486,7635
28	28,0654	72	254,3048	88,1	488,6483
29	29,7439	73	265,3840	88,2	490,5232

Force élastique de la vapeur d'eau, d'après Regnault et M. Broch (suite).

TEMPÉRATURE en degrés normaux.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres de mercure normaux.	TEMPÉRATURE en degrés normaux.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres de mercure normaux.	TEMPÉRATURE en degrés normaux.	FORCE ÉLASTIQUE en millimètres de mercure normaux.
o	mm	o	mm	o	mm
88,3	492,4121	92,7	581,7775	97,1	684,3692
88,4	494,3071	92,8	583,9564	97,2	686,8669
88,5	496,2083	92,9	586,1422	97,3	689,3723
88,6	498,1155	93,0	588,3349	97,4	691,8854
88,7	500,0288	93,1	590,5344	97,5	694,4062
88,8	501,9483	03,2	592,7408	97,6	696,9348
88,9	503,8740	93,3	594,9542	97,7	699,4712
89,0	505,8059	93,4	597,1744	97,8	702,0153
89,1	507,7439	93,5	599,4016	97,9	704,5673
89,2	509,6881	93,6	601,6358	98,0	707,1271
89,3	511,6386	93,7	603,8770	98,1	709,6947
89,4	513,5953	93,8	606,1251	98,2	712,2702
89,5	515,5583	93,9	608,3804	98,3	714,8536
99,6	517,5275	94,0	610,6426	98,4	717,4449
89,7	519,5031	94,1	612,9119	98,5	720,0442
89,8	521,4849	94,2	615,1883	98,6	722,6514
89,9	523,4731	94,3	617,4718	98,7	725,2665
90,0	525,4676	94,4	619,7624	98,8	727,8897
90,1	527,4685	94,5	622,0602	98,9	730,5209
90,2	529,4757	94,6	624,3651	99,0	733,1602
90,3	531,4893	94,7	626,6772	99,1	735,8075
90,4	533,5093	94,8	628,9965	99,2	738,4629
90,5	535,5358	94,9	631,3230	99,3	741,1265
90,6	537,5687	95,0	633,6567	99,4	743,7981
90,7	539,6080	95,1	635,9976	99,5	746,4779
90,8	541,6538	95,2	638,3459	99,6	749,1659
90,9	543,7062	95,3	640,7014	99,7	751,8621
91,0	545,7650	95,4	643,0642	99,8	754,5665
91,1	547,8303	95,5	645,4343	99,9	757,2791
91,2	549,9022	95,6	647,8118	100,0	760,0000
91,3	551,9807	95,7	650,1966	100,1	762,7292
91,4	554,0657	95,8	652,5889	100,2	765,4666
91,5	556,1573	95,9	654,9885	100,3	768,2124
91,6	558,2555	96,0	657,3956	100,4	770,9666
91,7	560,3604	96,1	659,8101	100,5	773,7291
91,8	562,4719	96,2	662,2321	100,6	776,5000
91,9	564,5900	96,3	664,6616	100,7	779,2793
92,0	566,7149	96,4	667,0985	100,8	782,0670
92,1	568,8465	96,5	669,5430	100,9	784,8632
92,2	570,9847	96,6	671,9951	101,0	687,6678
92,3	573,1297	96,7	674,4547		
92,4	575,2815	96,8	676,9219		
92,5	577,4400	96,9	679,3967		
92,6	579,6053	97,0	681,8791		

Les Tables de M. Broch ne s'étendent pas au-dessus de 101°; nous donnerons encore quelques nombres d'après Magnus et d'après Regnault aux températures supérieures à celle de l'ébullition normale.

Force élastique maximum de la vapeur d'eau au-dessus de 100°.

Température.	Force élastique en millimètres d'après Magnus.	Force élastique en millimètres d'après Regnault.
°		
100	760,000	760,000
102	816,273	816,010
104	875,971	874,410
106	939,260	939,310
108	1006,300	1004,910
110	1077,261	1075,370
115	1271,986	1269,410
120	»	1491,280
125	»	1743,88
130	»	2030,28
135	»	2353,73
140	»	2717,63
145	»	3125,55
150	»	3581,23
160	»	4651,62
170	»	5961,66
180	»	7546,39
190	»	9442,70
200	»	11688,96
210	»	14324,80
220	»	17390,36
230	»	20926,40

DÉTERMINATION DU POINT 100°. — Le Tableau des forces élastiques que nous avons donné d'après M. Broch fournit en particulier la valeur de ces forces élastiques de dixième en dixième de degré aux températures voisines de 100°, ou inversement les températures de l'ébullition de l'eau sous des pressions voisines de 760mm. C'est à cette Table que l'on a recours

pour déterminer le deuxième point fixe du thermomètre. Il suffit pour cela de placer cet instrument dans la vapeur d'eau bouillante, d'observer la pression H du baromètre pendant cette expérience et de marquer, au point où s'arrête le mercure dans le thermomètre, la température qui correspond à la pression H dans cette Table.

THERMOMÈTRE HYPSOMÉTRIQUE. — On fait une seconde application de la même Table. A mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère, la pression diminue, et en même temps la température d'ébullition de l'eau s'abaisse; mais, dans tous les cas, cette pression et cette température sont deux nombres qui se correspondent dans notre Table. On peut donc, au lieu de mesurer la pression par le baromètre, mesurer la température de l'ébullition de l'eau et chercher dans la Table la tension correspondante. Cette opération détournée exige un thermomètre très sensible et tel, que le mercure parcoure toute la longueur de la tige pour des températures comprises entre 80° et 101° environ. Mais, comme il faut aussi pouvoir à chaque instant vérifier le zéro de l'instrument, on dispose dans l'appareil une chambre intermédiaire. Le zéro se trouve entre le réservoir et cette chambre, et la portion de la tige qui est au-dessus de la chambre sert à marquer des températures voisines de 100°. On peut aussi supprimer cette chambre et comparer l'instrument à un étalon dont on a vérifié le zéro.

Regnault (¹) a donné à l'hypsomètre une forme commode et portative. Une petite chaudière en cuivre ou en fer-blanc est enveloppée par un cylindre de même métal, qui porte à son intérieur une lampe à alcool destinée à chauffer l'eau de la chaudière. La vapeur s'échappe par une ouverture ménagée dans la partie supérieure de celle-ci. Le thermomètre y est plongé jusqu'au niveau du point où l'ébullition portera le mercure; il est soutenu au-dessus de l'eau par un bouchon de liège. Cet appareil peut être recommandé aux voyageurs. Lorsqu'on ne tient pas à une exactitude extrême, la différence de ni-

(¹) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XIV, p. 196; 1844.

veau entre deux stations, où l'on a observé les températures d'ébullition t, t', peut se calculer par la formule

$$h = 300^{m}(t - t'),$$

qui se déduit de la formule barométrique.

TENSION DES VAPEURS DE DIVERS LIQUIDES. — Regnault [1] a appliqué les méthodes qui viennent d'être exposées à plusieurs liquides plus ou moins volatils. Voici les résultats de quelques-unes de ses expériences :

Forces élastiques des vapeurs de quelques liquides.

TEMPÉRATURE.	ALCOOL.	ÉTHER.	SULFURE de carbone.	CHLOROFORME.
°	mm	mm	mm	mm
— 20	3,34	68,90	47,30	″
0	12,70	184,39	127,91	″
+ 10	24,23	286,83	198,46	″
20	44,46	432,78	298,03	160,47
30	78,52	634,80	434,62	247,51
35	102,91	761,20	519,66	303,49
45	172,18	1074,15	729,53	446,01
50	219,90	1264,83	857,07	535,05
60	350,21	1725,01	1164,51	755,44
65	436,90	1998,87	1347,52	889,72
75	665,54	2645,41	1779,88	1214,20
80	812,91	3022,79	2032,53	1407,64
100	1697,55	4953,30	3325,15	2428,54
120	3231,73	7719,20	5148,79	3925,74
125	3746,88	″	5699,69	4386,60
150	7318,40	″	9065,94	7280,62
155	8259,19	″	″	7985,35
165	″	″	″	9527,82

[1] REGNAULT, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. L; *Relation des expériences*, t. II, p. 5 et 339, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI.

TEMPÉRATURE.	MERCURE.	TEMPÉRATURE.	SOUFRE.
o	mm	o	mm
0	0,020	390	272,31
20	0,037	400	328,98
40	0,077	440	663,11
60	0,164	450	779,89
80	0,353	500	1635,32
100	0,746	550	3086,51
150	4,266	570	3877,08
200	19,90		
250	75,75		
300	242,15		
350	663,18		
360	797,74		
400	1587,96		
450	3384,35		
500	6520,25		
520	8264,96		

On voit que la force élastique des vapeurs de mercure ne commence à devenir sensible qu'au-dessus de 100°, et qu'on peut en faire complètement abstraction pour les mesures de pression effectuées à la température ordinaire, à l'aide de manomètres à mercure. Toutefois on aurait tort de conclure de là que les vapeurs mercurielles sont absolument sans effet, au degré de raréfaction où elles peuvent exister dans les laboratoires, où l'on manipule fréquemment sur la cuve à mercure. M. Merget (1) a constaté que, même à — 40°, le mercure émet des vapeurs qui se diffusent au loin dans l'air et dont il a pu constater la présence, et jusqu'à un certain degré mesurer la proportion, à l'aide d'un réactif très sensible, l'azotate d'argent ammoniacal, qui est réduit par les vapeurs de mercure.

La formule de Biot

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

(1) MERGET, *Sur la diffusion des vapeurs mercurielles* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 121; 1872). On trace avec la solution d'azotate d'argent des traits à la plume sur une feuille de papier blanc. Ces traits invisibles noircissent sous l'action des vapeurs mercurielles.

permet de représenter exactement les forces élastiques maxima F de tous les liquides étudiés par Regnault; mais on n'a découvert aucune relation entre les valeurs des coefficients des formules relatives à différents liquides.

Dalton ([1]) avait énoncé comme générale la loi suivante, à savoir que *les vapeurs de tous les liquides avaient la même force élastique maximum à égale distance de leur point d'ébullition*. Cette loi, inexacte en général, s'approche d'être vraie pour les liquides organiques appartenant à une même série. Le Tableau suivant, fourni par Landolt ([2]), se rapporte aux acides de la série grasse :

DISTANCE au point d'ébullition.	FORCE ÉLASTIQUE MAXIMUM.					
	Acide formique $C^2H^4O^4$, bout à 100°.	Acide acétique $C^4H^4O^4$, bout à 119°.	Acide propionique $C^6H^6O^4$, bout à 139°,5.	Acide butyrique $C^8H^8O^4$, bout à 161°,7.	Acide valérique $C^{10}H^{10}O^4$, bout à 174°,5	Moyenne
+ 20°	"	1391	"	1392	1375	1386
+ 10	"	1030	1044	1020	1021	1029
0	760	760	760	760	760	760
— 10	558	550	540	557	561	553
— 20	400	395	389	406	415	401
— 30	280	279	274	296	308	288
— 40	191	197	192	215	227	205
— 50	127	135	133	156	167	145

Si l'on considère la difficulté d'obtenir ces divers liquides bien purs de tout mélange avec d'autres corps appartenant à la même série, l'accord des nombres de ce Tableau paraîtra très satisfaisant, car les moyennes diffèrent moins des résultats observés que les résultats relatifs au même acide, et fournis par divers expérimentateurs, ne diffèrent entre eux. Pour ces corps la loi de Dalton est une loi empirique, analogue à la loi bien connue des points d'ébullition dans une même série.

([1]) Dalton, *Annales de Gilbert*, t. XV, p. 13.

([2]) Landolt, *Annales de Liebig*, Supplementband, 1868.

TENSION MAXIMUM DU MÉLANGE DE PLUSIEURS LIQUIDES. — Les vapeurs des mélanges liquides ne se comportent pas en général comme les mélanges de gaz. Regnault [1] a distingué trois cas. Le premier est celui des liquides qui ne se mêlent pas, comme l'eau et le sulfure de carbone, l'eau et le chlorure de carbone, l'eau et la benzine. Dans ce cas, il est presque évident *a priori*, et l'expérience confirme, que la tension du mélange des vapeurs est égale à la somme des tensions maxima des vapeurs séparées.

Le second cas est fourni par les liquides qui se dissolvent l'un l'autre en quantité limitée, comme l'eau et l'éther. La tension maximum du mélange des vapeurs est moindre que la somme des tensions que chacune d'elles offrirait séparément; elle est même souvent inférieure à celle de la vapeur du plus volatil des deux liquides. Voici, par exemple, les tensions observées par Regnault avec un mélange d'eau et d'éther :

Température.	Eau.	Mélange.	Éther.
°	mm	mm	mm
15,56	13,16	362,95	361,4
33,08	27,58	710,02	711,6

Enfin le troisième cas est celui des liquides qui se mêlent en toutes proportions : alors la diminution de la force élastique est encore plus accentuée; il résulte des expériences nombreuses faites à cet égard par M. Wüllner [2] que, pour chaque mélange déterminé, le rapport de la force élastique du mélange à la somme des forces élastiques de chacun des liquides a une valeur constante, tout au moins quand les liquides sont en proportions à peu près égales. Cette loi n'est pas rigoureusement exacte quand l'un des liquides est en proportions considérables. Voici les résultats relatifs à l'eau et à l'alcool, d'après M. Wüllner.

---

(1) Regnault, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX; *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 715, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI.

(2) Wüllner, *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 353 (1866), et *Traité de Physique*, 3e édit., t. III, p. 620.

TEMPÉRATURE.	Eau. F	Alcool. F'	1 eau, 8 alcool. F_1	1 eau, 1 alcool. F_2	1 eau, $\frac{1}{2}$ alcool. F_3	$\frac{F_1}{F+F'}$.	$\frac{F_2}{F+F'}$.	$\frac{F_3}{F+F'}$.
	FORCES ÉLASTIQUES.							
11°,8	10,32	29,75	28,00	23,90	21,00	0,699	0,597	0,520
20,5	17,93	49,05	46,08	39,26	35,41	0,686	0,587	0,528
30,4	32,27	84,10	79,25	68,76	62,00	0,681	0,591	0,533
40,0	54,90	137,00	130,16	116,75	103,25	0,677	0,599	0,530
50,5	94,31	225,00	216,78	189,86	173,98	0,677	0,595	0,545
60,3	151,25	354,68	342,35	300,75	277,38	0,676	0,594	0,547
70,0	234,12	543,10	526,25	463,55	376,45	0,677	0,595	0,541
80,4	360,49	824,86	800,76	705,67	642,81	0,675	0,595	0,542
81,7	380,63	873,81	849,07	747,73	682,41	0,677	0,596	0,544
			Moyenne.			0,681	0,594	0,537

TENSION DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS SALINES. — Ce sujet a été étudié par Babo [1] et par M. Wüllner [2]. Il résulte de leurs expériences que la tension de la vapeur dégagée par une dissolution saline est inférieure à la tension de la vapeur de l'eau pure, à température égale. La diminution d de la force élastique de la vapeur d'eau est liée à la valeur normale F de cette force élastique par une relation parabolique

$$d = a\mathrm{F} \pm b\mathrm{F}^2,$$

a et b étant des constantes qui dépendent de la nature et de la concentration de la dissolution. Pour certains sels, le chlorure de sodium, le sel de Glauber, l'hydrate de soude, on a simplement

$$d = a\mathrm{F};$$

(1) BABO, *Berichte der Freiburger naturforschenden Gesellschaft*, t. XVII et XVIII.

(2) WULLNER, *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 129; CV, p. 85; CX, p. 564; 1858-1860, et *Traité de Physique*, t. III, p. 611.

mais, pour la plupart des autres sels, le salpêtre, le sulfate de potasse, etc., il est nécessaire de conserver la formule à deux termes.

Il est à remarquer que la vapeur émise est toujours de la vapeur d'eau pure.

CHAPITRE X.

MÉLANGE DES GAZ ET DES VAPEURS. HYGROMÉTRIE.

Évaporation dans une atmosphère limitée. — Mesure de la tension de la vapeur. — Mesure du poids de vapeur formée. — Mélange des gaz et des vapeurs.

Hygrométrie. — Son but. — Hygromètre de Saussure. — Méthode chimique. — Hygromètres à condensation. — Hygromètre de Daniell. — Hygromètres de Regnault, de M. Alluard et de M. Crova.

ÉVAPORATION DANS UNE ATMOSPHÈRE LIMITÉE : 1° *Mesure de la tension maximum.* — Nous venons d'étudier la production des vapeurs dans un espace vide; il faut maintenant chercher les lois de leur formation dans une enceinte contenant des gaz.

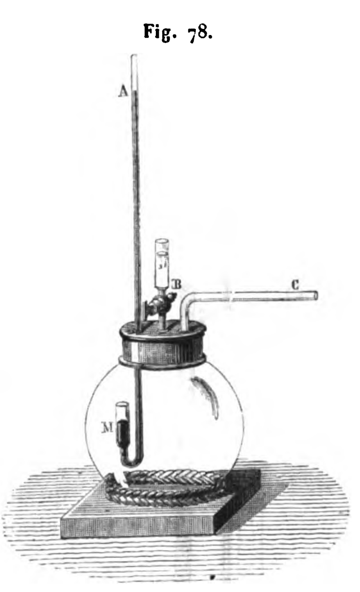
C'est encore à Dalton [1] qu'on doit les premières expériences précises qui aient été faites sur ce sujet. Il prenait un ballon de verre (*fig.* 78) qui communiquait à l'extérieur par un entonnoir à robinet B, qui était en relation avec une machine pneumatique par un tube C et qui contenait la cuvette M d'un baromètre AM ou l'une des branches d'un manomètre à air libre. Si l'on fait le vide dans cet appareil, qu'on y laisse ensuite tomber par le robinet B quelques gouttes d'un liquide quelconque, ce liquide entre immédiatement en ébullition, et la vapeur atteint instantanément sa tension maximum. Dans ces conditions, l'expérience ne diffère point de celles que nous avons exécutées dans le vide barométrique; mais on la recommence ensuite, en laissant de l'air dans le ballon, à des pressions plus ou moins grandes et à des températures qu'on élève

---

[1] DALTON, *Annales de Gilbert*, t. XV, p. 21.

plus ou moins en plongeant l'appareil dans l'eau chaude. On voit alors que la pression augmente après l'introduction du liquide, non plus rapidement comme dans le vide, mais avec une lenteur d'autant plus grande que la quantité d'air est plus considérable. A cette différence près, tout se passe comme dans le vide, le liquide s'évapore peu à peu, la pression augmente, et l'on mesure cette augmentation. Dalton a trouvé qu'elle est, dans tous les cas, rigoureusement égale à la tension maximum de la vapeur qui se produit dans le vide à la même température. Il en a conclu qu'à la rapidité près la vapeur se forme dans les gaz comme dans le vide, et qu'elle y prend sa tension maximum, qui s'ajoute à la pression du gaz.

Fig. 78.



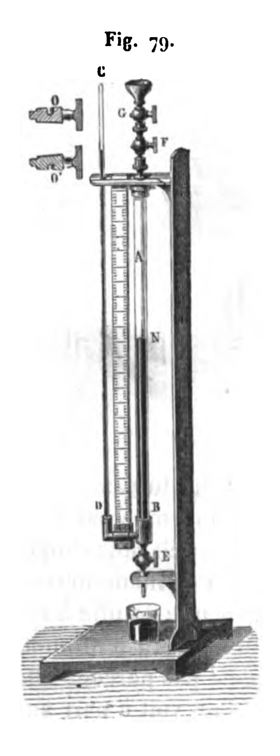
Depuis Dalton, cette loi générale a été confirmée par Gay-Lussac (¹), qui la vérifiait au moyen d'un appareil plus simple (*fig.* 79) : AB et CD sont les deux branches d'un manomètre à air libre; la première est fermée en haut par une douille à robinet F qui est en fer. On peut visser sur elle un entonnoir muni d'un second robinet G dont la clef n'est pas percée; elle est seulement creusée d'une capsule que l'on voit à part sur la figure, qui s'emplit de liquide dans l'entonnoir quand on la tourne vers le haut en O, et qui verse ce liquide dans AB si on la dirige vers le bas en O'.

Quand on veut faire une expérience, on sèche l'appareil par un courant d'air, on le remplit de mercure chaud, puis on introduit un gaz bien sec dans l'intérieur en mettant la partie supérieure F en communication avec le réservoir de ce gaz et

(¹) Voir *Traité de Physique* de Biot, t. I.

en laissant écouler du mercure par le robinet inférieur E. On ferme; on mesure la pression en notant la différence des niveaux et le volume en observant la division N où s'arrête le mercure; puis, ayant vissé le robinet à capsule G, on fait pénétrer plusieurs gouttes de liquide à l'intérieur. Aussitôt le mercure baisse dans AB et monte dans CD, et bientôt, quoiqu'il y ait un excès de liquide, la pression devient stationnaire. Quand cela est, on ramène le niveau au point N, en versant du mercure par CD : l'air reprend le volume et la pression qu'il avait primitivement, et l'élévation du niveau dans CD représente l'augmentation de pression. Comme Dalton, Gay-Lussac trouva que cette augmentation est égale à la force élastique de la vapeur du même liquide qu'on observe dans le vide à la même température.

Fig. 79.



Ces expériences suffisaient pour qu'on admît la loi comme une approximation; mais elles ne furent ni assez nombreuses ni assez suivies pour démontrer qu'elle est rigoureusement vraie. On peut même, *a priori*, douter de son exactitude absolue; car, si l'on mettait dans un vase plusieurs liquides différents, leurs tensions devraient toutes s'ajouter et produire une pression totale indéfiniment croissante si leur nombre augmentait indéfiniment. Comme cela n'est pas, il est probable que, même avec un seul liquide, la loi n'est qu'approximative.

Pour s'en assurer, Regnault ([1]) fit de nouvelles expériences beaucoup plus complètes. Il se servit encore de l'appareil décrit à la page 228 et représenté dans les *fig.* 73 et 74. Après

([1]) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 129.

avoir déterminé préalablement la force élastique de la vapeur d'eau dans le vide presque complet, entre les températures de zéro et de 40°, il recommença les mêmes mesures et de la même manière, en laissant de l'air dans l'appareil ou en y introduisant de l'azote. Il construisit ainsi une Table des forces élastiques maxima que la vapeur prend dans les gaz, et il la compara à celle qui résultait de ses expériences dans le vide. Voici quelques-uns des résultats de Regnault :

TEMPÉRATURE.	TENSIONS		DIFFÉRENCE.
	dans le gaz.	dans le vide.	
	Tensions dans l'air.		
°	mm	mm	
0,00	4,47	4,60	— 0,13
15,00	12,38	12,70	— 0,32
21,07	18,28	18,58	— 0,30
24,69	22,73	23,13	— 0,40
31,00	32,97	33,41	— 0,44
35,97	43,39	44,13	— 0,74
38,00	48,70	49,30	— 0,60
	Tensions dans l'azote.		
0,00	4,31	4,60	— 0,29
16,49	13,29	13,96	— 0,67
21,46	18,61	19,03	— 0,42
25,50	23,71	24,27	— 0,56
32,50	35,92	36,38	— 0,46
37,74	47,80	48,63	— 0,83
39,81	53,72	54,36	— 0,64

On voit par là que les tensions dans les gaz, bien que très sensiblement égales aux tensions observées dans le vide, sont cependant toujours un peu plus faibles; et, comme dans le vide et dans les gaz les mesures se faisaient avec le même appareil, ce n'est pas à une erreur constante de l'instrument qu'il faut attribuer ces écarts. Regnault craignit d'abord que le mercure ne fût attaqué par l'air : c'est pour cela qu'il recommença ses expériences dans l'azote; mais, les mêmes diffé-

rences se montrant, il est incontestable que la tension n'est pas tout à fait aussi grande dans les gaz que dans le vide.

Toutefois Regnault ne pense pas que ses expériences infirment la loi de Dalton. Il attribue plutôt les résultats observés à l'influence perturbatrice des parois, lesquelles condensent une très grande quantité de vapeur à leur surface; de telle sorte que l'équilibre n'est pour ainsi dire jamais atteint, à cause de la lenteur de l'évaporation.

Cette explication si naturelle a été confirmée par des expériences de M. Herwig ([1]). Pour établir l'influence des parois, ce physicien a introduit dans un espace vide d'air une quantité de liquide assez faible pour que la vapeur ne puisse pas acquérir sa tension maximum, et diminué ensuite l'espace offert à la vapeur jusqu'à produire un commencement de condensation. Avec certains liquides, tels que l'alcool ou le sulfure de carbone, la pression maximum se trouve alors atteinte; mais avec d'autres, l'eau et l'éther par exemple, la pression continue à augmenter après que le premier dépôt de rosée est apparu, quand on diminue encore la capacité du vase. Cet effet est même d'autant plus marqué que la température est plus basse, comme on le voit par le Tableau suivant:

Température, 40°.		Température, 69,8.		Température, 95°.	
Volume de la vapeur.	Tension.	Volume de la vapeur.	Tension.	Volume de la vapeur.	Tension.
88,76	48,27	83,2	229,35	48,48	629,16
41,03	53,34	48,0	230,19	28,93	629,59
9,94	54,90	17,4	230,17		

Regnault a calculé de $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{10}$ de degré une Table des forces élastiques maxima de la vapeur d'eau, observées par lui soit dans le vide, soit dans l'air, et entre les limites de température

([1]) Herwig, *Annales de Poggendorf*, t. CXXXVII, p. 592; 1869.

de l'atmosphère ([1]). Nous extrayons de cette Table les nombres suivants, pris de $\frac{1}{2}$ degré en $\frac{1}{2}$ degré; ils nous serviront bientôt pour l'hygrométrie. Quand on voudra trouver la force élastique pour une température comprise entre deux termes consécutifs de cette Table, on pourra, sans erreur sensible, admettre qu'elle croît proportionnellement à la différence des températures.

Table des tensions de la vapeur d'eau dans le vide ou dans les gaz.

o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
−10,0	2,078	+ 0,0	4,600	+10,0	9,165	+20,0	17,391
9,5	2,168	0,5	4,767	10,5	9,474	20,5	17,935
9,0	2,261	1,0	4,940	11,0	9,792	21,0	18,495
8,5	2,356	1,5	5,118	11,5	10,120	21,5	19,069
8,0	2,456	2,0	5,302	12,0	10,457	22,0	19,659
7,5	2,561	2,5	5,491	12,5	10,804	22,5	20,265
7,0	2,666	3,0	5,687	13,0	11,162	23,0	20,888
6,5	2,776	3,5	5,889	13,5	11,530	23,5	21,528
6,0	2,890	4,0	6,097	14,0	11,908	24,0	22,184
5,5	3,010	4,5	6,313	14,5	12,298	24,5	22,858
5,0	3,131	5,0	6,534	15,0	12,699	25,0	23,550
4,5	3,257	5,5	6,763	15,5	13,112	25,5	24,261
4,0	3,387	6,0	6,998	16,0	13,536	26,0	24,988
3,5	3,522	6,5	7,242	16,5	13,972	26,5	25,738
3,0	3,662	7,0	7,492	17,0	14,421	27,0	26,505
2,5	3,807	7,5	7,751	17,5	14,882	27,5	27,294
2,0	3,955	8,0	8,017	18,0	15,357	28,0	28,101
1,5	4,109	8,5	8,291	18,5	15,845	28,5	28,931
1,0	4,267	9,0	8,574	19,0	16,346	29,0	29,782
0,5	4,430	9,5	8,865	19,5	16,861	29,5	30,654
"	"	"	"	"	"	30,0	31,548

2° *Mesure du poids de la vapeur formée.* — Dans tout ce qui précède, nous n'avons fait rien autre chose que de mesurer l'augmentation de pression qui survient dans un gaz quand on y met un liquide qui s'y vaporise. En voyant que cette augmentation est précisément égale à la tension maxi-

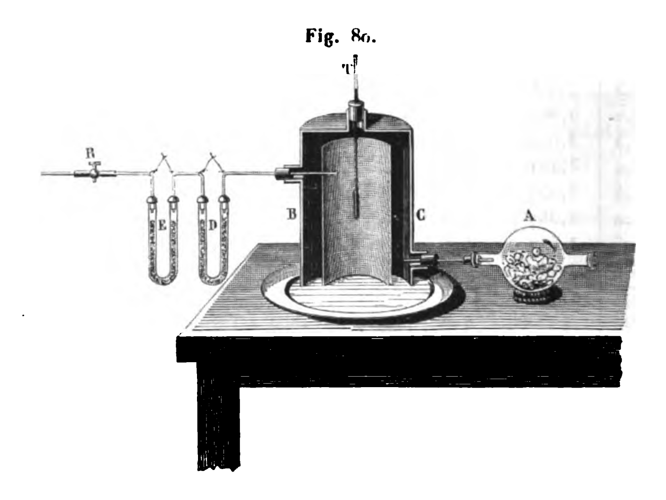
([1]) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 138; 1845.

mum de la vapeur, Dalton a admis qu'il se forme une quantité de cette vapeur absolument égale à celle qui prendrait naissance dans le même espace s'il était vide, et qu'elle se mêle purement et simplement au gaz sans aucune condensation, en ajoutant sa pression à la sienne. Ce raisonnement est incomplet.

Il ne suffit pas d'avoir constaté que l'augmentation de pression produite par l'évaporation dans un gaz est égale à la tension maximum de la vapeur dans le vide, il faut encore comparer les poids de la quantité de vapeur qui sature un espace donné, soit quand il est vide, soit quand il contient un gaz : c'est ce qu'a fait Regnault (¹) de la manière suivante.

Un courant d'air, déterminé par l'aspiration d'un flacon qui se vide, traverse d'abord un ballon A rempli d'éponges mouillées (*fig.* 80); il arrive ensuite sous une cloche BC; il filtre à

Fig. 80.



travers un manchon de toile métallique que l'on a couvert de linges mouillés, et, saturé par ces contacts multipliés avec l'eau, il s'échappe à travers le conduit BDER. Il traverse plusieurs tubes à dessiccation, dépose son humidité dans le pre-

(¹) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 129; 1845.

mier, arrive dans l'aspirateur M qu'il remplit, et là il se sature de nouveau.

Soit π le poids de la vapeur qui est condensée en D. Le volume V de l'air qui a traversé le tube D est égal à celui de l'eau qui s'est écoulée du flacon M, volume qu'on a mesuré à l'avance.

Si l'espace V était vide, la tension de la vapeur qui le saturerait serait égale à la tension maximum F, son poids serait π_1, et, en désignant par ρ la densité de la vapeur, qui est, pour l'eau, égale à 0,622, on aurait

$$\pi_1 = V\rho \frac{0{,}001293}{(1+at)\,760}.$$

Or, en comparant ce poids calculé π_1 au poids π, expérimentalement trouvé, qui exprime le poids de vapeur saturant le même espace plein de gaz, Regnault a trouvé que $\pi_1 = \pi$.

Voici quelques résultats de Regnault :

TEMPÉRATURE.	POIDS π		DIFFÉRENCE.
	observé.	calculé.	
$0^\circ{,}00$	0,273	0,273	0,000
5,85	0,424	0,424	0,000
12,88	0,653	0,660	— 0,007
14,65	0,731	0,736	— 0,005
20,57	1,010	1,013	— 0,003
25,11	1,315	1,328	— 0,013

On voit par là qu'un liquide produit, dans un espace donné qui contient un gaz, une quantité de vapeur dont le poids et la tension sont les mêmes que si cet espace était vide ; en d'autres termes, que la vapeur se forme dans les gaz comme dans le vide, et que sa force élastique maximum s'ajoute à celle du gaz.

LOI DE MARIOTTE APPLIQUÉE AU MÉLANGE DES GAZ ET DES VAPEURS. — Nous avons admis que les vapeurs non saturées suivent

sensiblement la loi de Mariotte et se dilatent avec le coefficient 0,00366. Dès lors, quand on changera la température, la pression et le volume d'une masse donnée de vapeur, on aura les relations

$$\frac{vf}{1+\alpha t}=\frac{v'f'}{1+\alpha t'},\quad f'=\frac{v}{v'}\,\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}f.$$

Toutefois cette formule n'est applicable que dans les cas où la valeur calculée de f' est inférieure ou égale à la tension maximum de la vapeur à la température t'; si la formule donnait une valeur plus grande, cela indiquerait que le point de saturation a été dépassé et qu'une portion de la vapeur s'est condensée en prenant la température t' et le volume v'. Jusqu'à cette limite, la vapeur est un véritable gaz; par conséquent, si on la mélange avec un gaz permanent qui suit la même loi de compressibilité et de dilatabilité, il est probable : 1° que la force élastique totale H est égale à la somme des tensions f et $H-f$ de la vapeur et du gaz; 2° que la tension $H-f$ suivra toujours la loi des gaz; 3° que les pressions f et H suivront aussi ces mêmes lois tant que f ne dépassera pas la force élastique maximum de la vapeur. Soient v, H, t, f les données dans un premier état du mélange, v', H$'$, t', f' les mêmes quantités dans un deuxième état; on aura, pour l'air seul,

$$\frac{v(H-f)}{1+\alpha t}=\frac{v'(H'-f')}{1+\alpha t},\quad f'=H'-\frac{v}{v'}\,\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}(H-f).$$

Il peut arriver que f' soit plus petit que la tension maximum de la vapeur à t', ou bien qu'elle lui soit égale : dans ces deux cas f' fera connaître la véritable valeur de la tension de la vapeur; mais, quand on trouvera pour f' un nombre qui dépasse la tension maximum, cela voudra dire que le mélange n'a pu subsister et qu'une portion de vapeur a été condensée. Ces formules permettent de résoudre un grand nombre de problèmes sur les vapeurs ou sur les mélanges de gaz et de vapeur.

Toutefois il serait inexact d'appliquer la loi du mélange des gaz et des vapeurs au cas des pressions excessives pour lesquelles la loi de Mariotte ne représente plus rien. L'étude des phénomènes qui se produisent alors trouvera sa place dans le Chapitre consacré à la liquéfaction des gaz.

HYGROMÉTRIE.

BUT DE L'HYGROMÉTRIE. — L'atmosphère terrestre, qui est toujours en contact avec l'eau par des surfaces considérables, contient évidemment des quantités de vapeur variables avec les temps et les lieux : c'est cette vapeur, transportée par les vents, qui détermine les météores aqueux, tels que la pluie, les brouillards, la neige. Nous n'étudierons pas ces phénomènes, qui sont du domaine spécial de la Météorologie ; mais nous allons montrer comment on peut mesurer à chaque instant la quantité d'humidité que l'air renferme : c'est le but de l'Hygrométrie.

On peut considérer le problème de l'Hygrométrie à divers points de vue :

1° On peut se proposer de trouver quelle est, à un moment donné, la force élastique f de la vapeur dans l'air.

2° On peut chercher quel est le poids ϖ de la vapeur contenue dans v^{cc} d'air atmosphérique ; ce poids ϖ est représenté par la formule suivante :

$$\varpi = \frac{v(0,001293)\,0,622}{(1+\alpha t)\,760} f = \frac{v(0,00081)}{(1+\alpha t)\,760} f.$$

Il est évident que cette dernière recherche revient à la première ; car, si l'on connaît f, on pourra calculer ϖ ; et réciproquement, si l'on a mesuré ϖ, on trouvera f par la formule précédente.

3° L'air étant plus ou moins humide, suivant qu'il est plus ou moins rapproché de son point de saturation, ou suivant que la force élastique f de la vapeur qu'il contient est plus ou moins près d'être égale à la tension maximum F, on a pris l'habitude de déterminer le rapport $\frac{f}{F}$; ce sera une fraction d'autant plus petite que l'air sera plus sec, et d'autant plus rapprochée de l'unité que l'air sera plus humide ; sa valeur est prise comme mesure de l'*état hygrométrique* ou de la *fraction de saturation* de l'air.

Si l'air était saturé, le poids Π de vapeur contenu dans un volume v à t° serait

$$\Pi = \frac{v(0,00081)F}{(1+\alpha t)760},$$

et l'on a, en divisant π par Π,

$$\frac{\pi}{\Pi} = \frac{f}{F}.$$

L'état hygrométrique représente donc à la fois les rapports $\frac{f}{F}$ et $\frac{\pi}{\Pi}$. Il est égal au quotient de la force élastique existant dans l'air par la tension maximum, ou bien au quotient du poids de vapeur contenu dans un volume v par le poids qui s'y trouverait si l'air était saturé.

On voit maintenant que, F étant donné à toutes les températures par les Tables de tensions de la vapeur d'eau, on pourra calculer $\frac{f}{F}$ si l'on a mesuré f ou π, comme aussi l'on pourra obtenir la valeur de f et de π si l'on a déterminé $\frac{f}{F}$.

4° Un dernier élément qu'il y aurait le plus grand intérêt à déterminer serait le rapport $\frac{f}{H-f}$ de la force élastique de la vapeur d'eau à celle de l'air sec. Ainsi que l'a fait observer M. Jamin (1), la connaissance de ce rapport, c'est-à-dire de la proportion en volume de la vapeur d'eau, serait bien plus utile que celle de $\frac{f}{F}$ et ne serait pas plus difficile à déduire des données de l'observation, soit qu'elles aient fourni la force élastique f de la vapeur contenue dans l'air, ou le poids π de vapeur contenu dans un volume v. Nous allons exposer les principales méthodes employées dans ce but, en suivant l'ordre historique des découvertes.

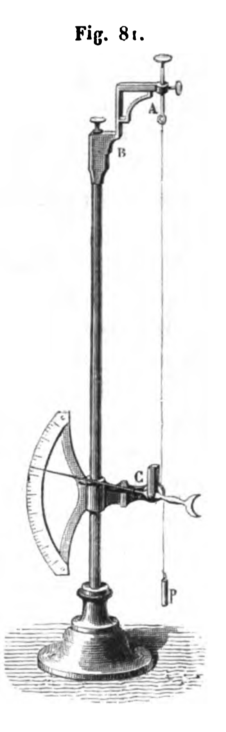
HYGROMÈTRE DE SAUSSURE (2). — Il y a, comme tout le monde

(1) JAMIN, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 469; 1884.

(2) DE SAUSSURE (Horace-Bénédict), *Essai sur l'Hygrométrie*, p. 1. Neuchâtel, 1783.

le sait, des substances que l'on nomme ***hygrométriques***, parce qu'elles absorbent dans l'air l'humidité qui s'y trouve. Presque toutes les matières animales ou végétales séchées possèdent cette propriété, et l'observation prouve en outre qu'elles augmentent de volume toutes les fois qu'elles se chargent d'eau. Ainsi le bois, les fanons de baleine, les cordes à boyau, se gonflent perpendiculairement au sens de leurs fibres, et les cheveux s'allongent ou se raccourcissent suivant qu'ils sont placés dans l'air humide ou sec. D'ailleurs ces corps ne se dilatent pas sensiblement par l'effet de la chaleur, et, puisque leurs changements de volume sont exclusivement produits par l'humidité de l'air, ils peuvent servir à la mesurer. Ayant reconnu cette propriété, de Saussure construisit de la manière suivante le premier hygromètre précis qui fut imaginé.

Fig. 81.



On prend une mèche de cheveux longs, lisses et soyeux, qui doivent être coupés sur une tête vivante et saine. Comme ils sont toujours revêtus d'une couche huileuse qui les préserverait de l'action de l'humidité, on commence par les dégraisser. A cet effet, on les coud dans une enveloppe de toile; on les fait bouillir pendant trente minutes dans une lessive contenant $\frac{1}{10}$ de carbonate de soude, et on les laisse refroidir en les maintenant dans la dissolution. Cette opération suffit pour les rendre propres à l'usage auquel on les destine. Si on la prolongeait davantage, on les altérerait.

Il faut ensuite choisir un de ces cheveux, le fixer par une de ses extrémités à la partie supérieure A (*fig.* 81) d'un support de laiton, l'enrouler sur une poulie C et le terminer par un poids P qui doit être assez fort pour le tendre, et trop faible pour l'allonger; de Saussure limitait ce poids à $0^{gr},2$. La poulie porte une aiguille qui parcourt un limbe métallique où l'on tracera

tout à l'heure la graduation de l'appareil, et qui, étant entraînée par les mouvements du cheveu, accuse les variations de l'état hygrométrique. Elle monte quand il pleut et descend quand l'air est sec.

Pour graduer identiquement tous les hygromètres, on les couvre avec une cloche pleine d'air que l'on dessèche d'abord en y introduisant une plaque de tôle revêtue d'un vernis fondu de carbonate de potasse. On voit l'appareil se fixer en un point invariable qui indique la sécheresse absolue et que l'on marque zéro. Après cela, on place la cloche sur une assiette pleine d'eau; l'air se sature, le cheveu s'allonge et l'aiguille s'arrête à une autre position qui correspond à l'humidité extrême; on y marque 100°. Enfin on divise en 100 parties égales l'intervalle compris entre les deux points fixes.

Abandonné maintenant dans l'air, cet instrument indique des *degrés* d'humidité variables : c'est un hygroscope, mais il ne résout directement aucun des problèmes que nous avons proposés précédemment. De Saussure le sentit et il commença des expériences pour chercher quel est l'état hygrométrique qui correspond à chaque degré de la division empirique précédente. Après lui, cette question fut reprise par Dulong (1), Gay-Lussac (2) et Melloni (3); mais ce n'est qu'après les expériences de Regnault (4) que l'on connut complètement toutes les circonstances qui influent sur l'hygromètre. Ces expériences sont les seules que nous rapporterons.

Regnault commença par préparer des solutions titrées d'acide sulfurique; elles avaient les compositions suivantes :

$$SO^3 + 2HO,\quad SO^3 + 3HO,\quad \ldots,\quad SO^3 + 10HO,$$
$$SO^3 + 12HO,\quad SO^3 + 18HO.$$

Il introduisit ensuite une petite quantité de ces diverses dissolutions dans le baromètre à vapeur de l'appareil représenté (*fig.* 74, p. 228). Comme on le pense bien, les forces élastiques

(1) Dulong, voir *Physique* de Biot, t. II, p. 199.
(2) Gay-Lussac, voir *Physique* de Biot, t. II, p. 199.
(3) Melloni, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLIII, p. 39; 1830.
(4) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 141 et suivantes; 1845.

de la vapeur produite furent d'autant moindres que la solution était plus concentrée; Regnault les mesura, et, opérant absolument comme il l'avait fait précédemmment pour l'eau pure, il dressa les Tables de ces forces élastiques entre les températures de 5° et 35° (¹).

Après ces recherches préliminaires, on verse au fond d'un grand bocal en verre une couche peu épaisse de l'une des solutions précédentes; on suspend au-dessus l'hygromètre et un thermomètre, et, après avoir fermé le vase par un plateau de verre rodé, on attend que l'hygromètre s'arrête à une division fixe du limbe. Soient a cette division et t la température. On cherche dans les Tables les tensions f et F données à t° par la solution et par l'eau pure, et le quotient $\frac{f}{F}$ exprime l'état hygrométrique qui correspond à la division a marquée sur l'échelle de Saussure. On répète ensuite la même opération avec toutes les solutions préparées, ce qui donne autant de points de correspondance que l'on a fait d'épreuves. Par interpolation, on dresse enfin une Table qui fera connaître les états hygrométriques pour chaque degré du limbe divisé.

Regnault dressa cette Table de correspondance pour plusieurs hygromètres qu'il plongeait à la fois dans le même bocal. Ils avaient été préparés, les uns avec les mêmes cheveux lavés dans la même lessive, les autres avec des cheveux très différents par leur origine, leur finesse et leur couleur, que l'on avait dégraissés ensemble ou séparément; quelques autres ne différaient que par leur poids tenseur, et enfin l'un d'eux, qui était très ancien, avait été construit à Genève par un artiste nommé Paul, contemporain de de Saussure. Cette comparaison d'appareils si divers fit voir qu'ils ne sont point identiques, comme on l'avait supposé sans preuve; toutes les circonstances qui établissent une différence entre les cheveux qu'on emploie font changer la Table de correspondance qui leur convient. Les résultats qui suivent mettent ce fait hors de toute contestation.

(¹) Ces Tables se trouvent dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 179; nous y renverrons le lecteur.

$\frac{f}{F}$.	1er hygromètre.	2e hygromètre.	3e hygromètre.
0,000	0,0	0,0	0,0
0,021	2,4	2,6	4,6
0,092	14,2	14,5	19,3
0,189	35,5	36,3	40,0
0,356	58,5	59,9	61,3
0,541	76,8	77,6	78,0
0,671	87,3	87,7	86,7
0,778	93,4	93,2	91,3
1,000	100,0	100,0	100,0

On ne peut donc plus songer à construire une Table de graduation unique applicable à tous les hygromètres, comme l'avaient essayé Dulong, Gay-Lussac et Melloni; il faut, au contraire, après avoir adapté à chaque appareil la division arbitraire de de Saussure, le graduer spécialement en suivant la méthode de Regnault. Cette obligation enlève à l'hygromètre toute sa simplicité, et même, quand on y a satisfait, toute incertitude n'a pas disparu : car nous ne savons pas si la Table construite pour une température donnée resterait exacte à d'autres degrés du thermomètre. Il est, au contraire, très probable que, f et F changeant tous deux, les allongements du cheveu ne resteront pas rigoureusement égaux quand l'état hygrométrique $\frac{f}{F}$ demeurera constant, et qu'il faudrait avoir pour chaque température une Table spéciale. Regnault avait commencé des expériences pour étudier cette influence de la température; mais un accident survenu à l'appareil qu'il employait ne lui a pas permis de les terminer. En résumé, l'hygromètre de de Saussure est un instrument fort incomplet. Tel que le construisait son inventeur, il ne donnait que des indications empiriques; et, si l'on veut le graduer rationnellement, il faut exécuter pour chaque instrument une série d'expériences longues et délicates. Il faudrait même les répéter de temps en temps pour être certain qu'un appareil si altérable et si fragile ne se transforme pas. Enfin on manque de données pour savoir si la graduation peut être appliquée à toutes les températures.

MÉTHODE CHIMIQUE. — Brunner ([1]) a imaginé de déterminer directement par une véritable analyse chimique le poids d'eau renfermé dans un volume déterminé v d'air. Cette méthode, qui ne laisse rien à désirer sous le rapport de l'exactitude, se pratique de la manière suivante :

Un tube de caoutchouc fixé en A (*fig.* 82) va chercher l'air dans l'atmosphère au point que l'on veut étudier, et un aspirateur plein d'eau, qui s'écoule lentement, provoque un courant d'air qui traverse trois tubes pleins de ponce sulfurique. Le gaz dépose la presque totalité de sa vapeur dans le premier tube et achève de se dessécher dans le deuxième ; le troisième est destiné à empêcher l'humidité de l'aspirateur de revenir en sens inverse du courant gazeux, pour se fixer sur la pierre ponce des premiers tubes. On a pesé ceux-ci avant l'opération, on les pèse de nouveau quand elle est terminée, et l'augmentation qu'ils ont éprouvée est le poids de la vapeur. On a

$$\pi = \frac{v(0,00081)x}{(1+\alpha t)760}; \tag{1}$$

x est la force élastique de la vapeur contenue dans l'air, t est la température moyenne pendant l'opération, v est le volume d'air écoulé exprimé en litres.

Pour déterminer ce volume v, il faut avoir préalablement jaugé l'aspirateur. Soit v_0 sa capacité à zéro ; elle devient $v_0(1+kt')$ à la fin de l'expérience, quand la température est t' ; elle contient un volume d'air égal, qui est à la pression H′ de l'atmosphère, qui est saturé d'humidité, puisqu'il est en contact avec l'eau, et qui renferme de l'air sec à la pression $H'-F'$. Le volume de cet air sec serait, sous la pression 760^{mm} et à la température zéro,

$$\frac{v_0(1+kt')(H'-F')}{(1+\alpha t')760}.$$

C'est l'air sec qui a traversé les tubes ; mais, pendant l'expérience, il était à une température moyenne t, et, comme il con-

([1]) BRUNNER, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 305 (1840) : *Description de quelques procédés pour l'analyse de l'atmosphère.*

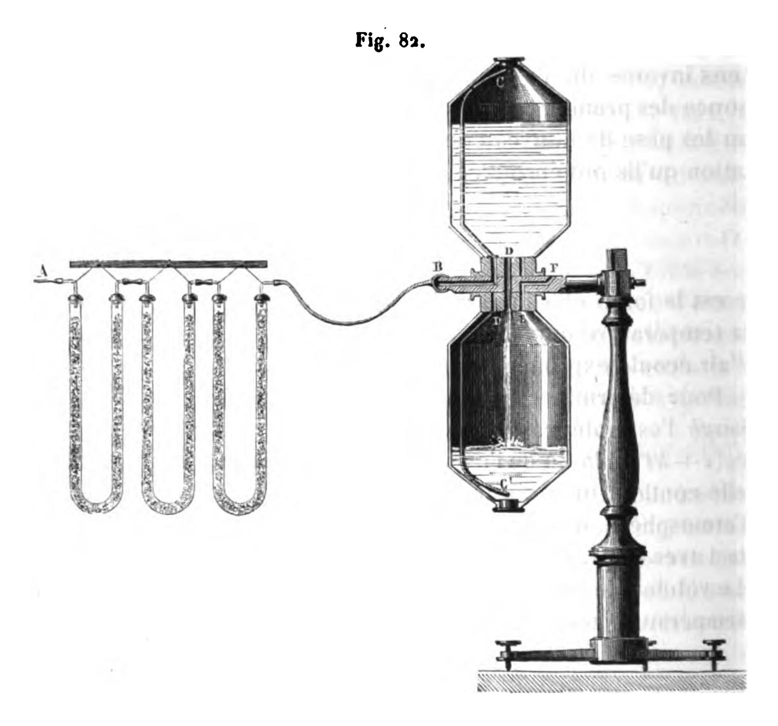
tenait de la vapeur à une tension x, il avait une pression $(H - x)$, H représentant la pression moyenne pendant l'opération. Son volume v était donc

$$v = v_0(1 + kt')\frac{H' - F'}{H - x}\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}.$$

On peut maintenant remplacer v par sa valeur dans l'équation (1) et calculer x.

Les aspirateurs que l'on emploie aujourd'hui permettent de continuer l'opération pendant très longtemps. Ils sont com-

Fig. 82.



posés de deux réservoirs placés l'un au-dessus de l'autre (*fig.* 82) et qui tournent à frottement autour d'un axe horizontal BF qui les supporte. Dans la position indiquée par la figure, l'air est aspiré par le tube ABC; il arrive en C au-dessus du niveau de l'eau et la remplace dans le réservoir DC,

pendant qu'elle s'écoule par le conduit DD. En même temps le vase inférieur s'emplit et l'air s'en échappe par un autre tube EF. Quand tout le liquide est tombé, on retourne les deux réservoirs, et, comme ils sont construits d'une manière identique, ils ne font que changer de rôle en changeant de place.

La méthode que nous venons d'exposer ne s'appuie sur aucun principe incertain; elle serait parfaite si elle n'exigeait une manipulation longue et délicate, qu'il serait fort difficile de recommencer plusieurs fois par jour à toutes les époques de l'année. Pour cette raison on a cherché un autre appareil qui pût réunir à la fois tout le degré de certitude de la méthode chimique et toute la commodité de l'hygromètre à cheveu : c'est le psychromètre, appareil fréquemment employé par les météorologistes, et sur lequel nous reviendrons plus tard ([1]), quand nous aurons acquis les notions sur lesquelles son emploi est fondé.

HYGROMÈTRES A CONDENSATION. — Nous arrivons enfin à une dernière méthode, incomparablement préférable aux précédentes. Le Roi ([2]), de Montpellier, a proposé le premier de refroidir dans l'air un vase plein d'eau en y jetant successivement de petits morceaux de glace, jusqu'au moment où un dépôt de rosée commence à se former sur sa surface. Il est évident que la couche d'air qui est en contact avec le vase en partage la température, et si la rosée se forme à la température t', c'est qu'alors l'air commence à être sursaturé et que la force élastique x de la vapeur qu'il contient est un peu plus grande que la tension maximum F′ qui correspond à t'. On laisse ensuite réchauffer le vase peu à peu, et bientôt la rosée disparaît à la température t''; à cet instant l'air cesse d'être saturé, puisque l'eau condensée reprend l'état gazeux, et conséquemment la force élastique x est inférieure à la tension maximum F″ qui correspond à t''; x se trouve ainsi compris

---

([1]) Dans la deuxième Partie de la *Chaleur*.

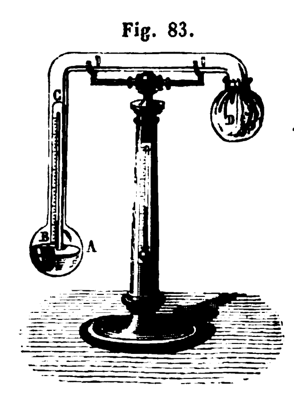
([2]) Le Roi, *Mélanges de Physique et de Médecine*, Montpellier, 1771; *voir aussi* Daniell, *Meteorological essays and observations*, p. 142. Londres, 1823.

entre F′ et F″ et peut être pris en moyenne comme égal à $\frac{F' + F''}{2}$.

Tel est le principe des hygromètres à condensation. Ce principe est simple; aucune cause perturbatrice ne peut intervenir pour le modifier, et la seule chose qui reste à faire est d'imaginer une disposition d'appareils qui permette de réaliser aisément ces conditions théoriques.

Hygromètre de Daniell.— Daniell (¹) plaçait sur un support (*fig.* 83) un siphon de verre fermé, purgé d'air et contenant de l'éther en A. Il est terminé par deux boules : la première D, qui est couverte d'une gaze; la deuxième A, qui est nue, et dans laquelle est fixé un thermomètre très sensible BC. Quand on veut faire une observation, on verse quelques gouttes d'éther sur la gaze qui recouvre D; elles s'évaporent rapidement, refroidissent la boule D et, d'après le principe de la paroi froide, il se produit une distillation du liquide intérieur de A vers D, une absorption de chaleur en A, un refroidissement du thermomètre BC et bientôt un dépôt de rosée sur la boule A. L'observateur se place à une petite distance, de manière à voir se réfléchir l'image du ciel sur la surface du verre en B; il reconnaît le moment où la rosée se forme, au voile qui s'étend sur le point brillant et à une diminution brusque dans l'intensité de la lumière réfléchie; il note alors la température : c'est t'. En cessant de verser de l'éther sur D, cette température se relève, et, quand la rosée disparaît, le thermomètre marque t''.

Fig. 83.



Cet appareil laisse subsister quelques causes d'erreur : 1° le refroidissement se fait en A par la surface supérieure du liquide, qui est toujours plus froide que la masse; c'est aussi à

(¹) Daniell, *Annales de Gilbert*, t. LXV, p. 169, et *Meteorological Essays and Observations*, p. 139 et suivantes. Londres, 1827.

ce niveau qu'il faudrait mesurer la température, c'est au niveau de cette surface que la rosée se dépose, mais le thermomètre plongé dans l'intérieur marque une température plus élevée que celle de la couche terminale; 2° la paroi de la boule, qui est en verre, conduisant imparfaitement la chaleur, est plus chaude à l'extérieur qu'à l'intérieur, et le thermomètre n'indique pas la température de la couche d'air quand elle commence à déposer de la rosée; 3° l'observateur, obligé de se tenir au voisinage de l'appareil, introduit de la vapeur dans l'air et modifie, par l'évaporation dont il est le siège, l'état hygrométrique du lieu; 4° l'éther versé sur la boule A, en s'évaporant dans l'air, y amène de nouvelles vapeurs qui doivent influer sur le résultat, puisque lui-même contient de l'eau; 5° enfin la manipulation n'est pas commode, car il est difficile de verser régulièrement l'éther en D et de régler la progression du refroidissement, qui peut être trop rapide ou trop lent et qui, dans les temps secs et chauds, devient insuffisant pour produire la condensation.

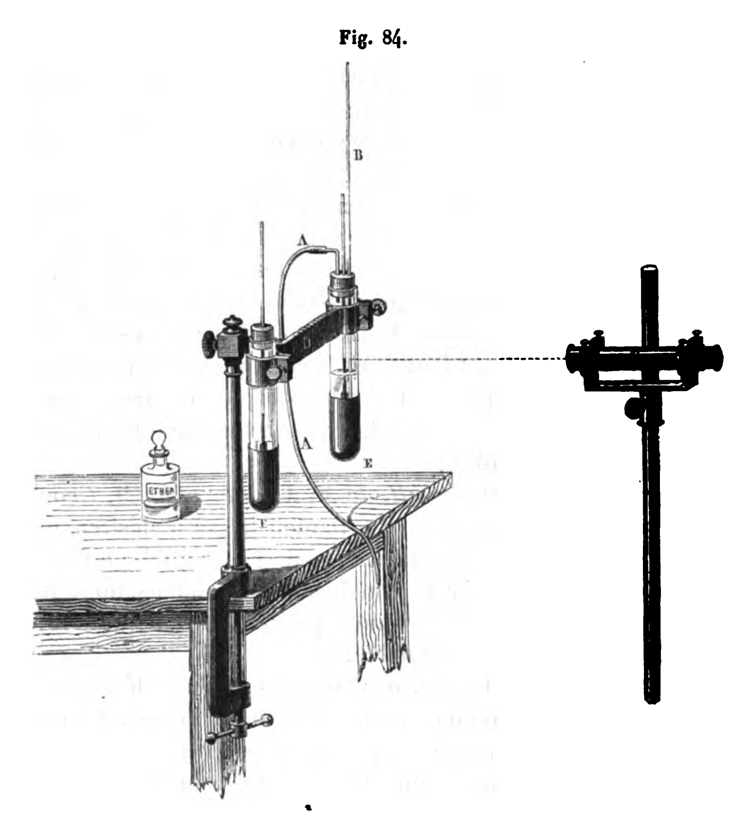
Hygromètres de Regnault, de M. Alluard et de M. Crova. — On voit que l'hygromètre de Daniell laisse à désirer, non pas au point de vue de la théorie, mais parce qu'il ne réalise pas sans causes d'erreur le principe de la condensation. Regnault (1) remplace cet instrument par un autre auquel on ne peut rien reprocher de semblable.

Un tube de verre E (*fig.* 84), terminé par un dé d'argent très mince et parfaitement poli, contient de l'éther. Le bouchon qui le ferme donne accès, d'abord à un tube B qui plonge dans le liquide, ensuite à un autre tube A qui communique avec un aspirateur, enfin à un thermomètre qui indique la température intérieure. Quand l'aspirateur marche, un courant d'air circule dans l'éther, y produit une évaporation et un refroidissement, et bientôt la rosée se dépose sur le dé d'argent. On remarquera : 1° que cette manipulation tout intérieure ne change pas l'état de l'air ambiant; 2° que le dé d'argent très mince et très conducteur est à la même température sur ses deux faces; 3° que le liquide agité constamment est au même

(1) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 129; 1845.

degré dans tous ses points, et que le thermomètre indique nécessairement la température de l'air qui enveloppe la surface du dé; 4° enfin qu'en réglant convenablement le jeu de

Fig. 84.



l'aspirateur on peut produire un refroidissement rapide ou lent à volonté, et s'arrêter précisément au moment où le voile de rosée se forme.

Avec ces conditions, le nouvel hygromètre possède déjà sur celui de Daniell une supériorité marquée; mais il fallait encore pouvoir saisir avec une précision plus grande que précédemment le moment où la rosée se dépose, et voici comment on y parvient. A côté du dé précédent, on en fixe un second F, qui est tout semblable, qui contient lui-même un

thermomètre pour mesurer la température de l'air, mais dans lequel on ne met pas d'éther. L'observateur se place à 10^m environ, avec une lunette G qui vise les deux tubes à la fois et qui, avant l'opération, permet de constater la parfaite égalité de leur poli. La lunette doit grossir assez pour que tous les détails des surfaces soient parfaitement saisis, et posséder un champ assez large pour qu'on puisse lire, sans la déplacer, les températures des deux thermomètres. A cette distance, l'observateur n'exerce aucune influence sur l'air ni sur les thermomètres, et l'aspirateur étant à la portée de sa main, il en règle la marche en manœuvrant le robinet, de façon que l'abaissement de température se fasse très lentement et très régulièrement. Au bout d'un certain temps, la rosée se forme, et, grâce au grossissement de la lunette, on en est averti aussitôt par la différence d'éclat des deux dés. On ferme le robinet à l'instant même et on lit la température t'. L'appareil se réchauffe ensuite, et, après un temps très court, la surface réfléchissante redevenant claire, on note t'', qui est très sensiblement égal à t'.

Avec un peu d'habileté, avec la précaution de régler convenablement le jeu de l'aspirateur, on voit souvent la rosée se former et disparaître alternativement sans que l'on puisse constater aucune variation de la température; c'est que les effluves d'air qui arrivent à l'appareil sont alternativement plus ou moins chargées de vapeur et que l'instrument possède toute la sensibilité qu'il faut pour manifester ces variations, et à plus forte raison pour accuser tout changement hygrométrique, si minime qu'il soit. Bien qu'il exige pendant quelques minutes l'intervention de l'observateur, l'appareil condenseur n'offre guère plus de difficulté dans son emploi continu que l'hygromètre de de Saussure ou le psychromètre; et il rachète cette légère infériorité par tant de certitude dans les mesures et tant de sensibilité dans les indications, qu'on ne peut hésiter à laisser de côté les méthodes précédentes pour adopter exclusivement celle-ci.

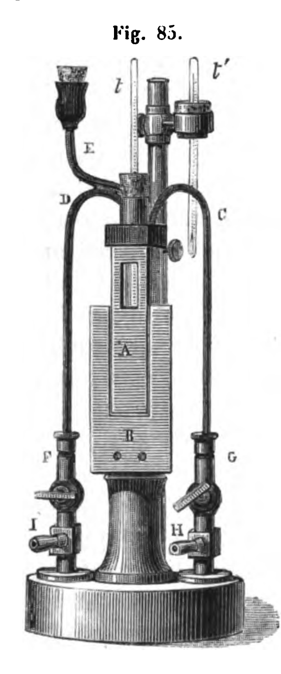
M. Alluard [1] a rendu l'hygromètre de Regnault encore plus

---

(1) Alluard, *Journal de Physique*, 1re série, t. VII, p. 328; 1878.

précis par la disposition suivante. Le tube contenant l'éther porte en avant une face plane A (*fig.* 85) en argent ou en laiton doré, parfaitement polie, et sur laquelle doit apparaître le dépôt de rosée : cette face plane est encadrée dans une lame B de même espèce également polie, qui ne la touche pas et qui, n'étant jamais refroidie, conserve toujours son éclat.

Fig. 85.



Le cadre B remplace avantageusement le deuxième tube de l'appareil de Regnault, car, grâce à la juxtaposition parfaite des deux surfaces, l'œil distingue nettement et à coup sûr le premier voile de rosée. La figure indique d'une manière suffisante les dispositions secondaires de l'appareil.

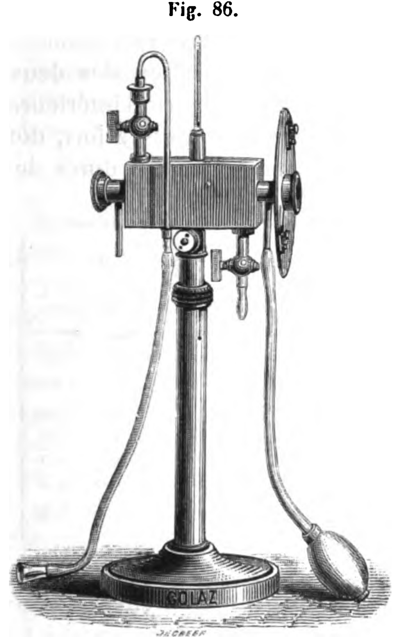
M. Crova (¹) a remarqué que les hygromètres précédents se trouvent quelquefois en défaut, dans des conditions il est vrai toutes spéciales, quand le vent est fort et l'état hygrométrique peu élevé, ce qui n'arrive guère à Paris, mais que l'on observe au contraire assez fréquemment dans le midi de la France. Pour remédier à cet inconvénient, M. Crova a eu l'idée de produire la condensation de la vapeur d'eau non à l'extérieur, mais à l'intérieur de l'hygromètre, dans des conditions absolument indépendantes de l'état de repos ou de mouvement du milieu extérieur. Un tube en laiton mince, nickelé et soigneusement poli à l'intérieur, est fermé à sa partie antérieure par un verre dépoli et à l'autre extrémité par une loupe à long foyer qui permet de voir nettement l'intérieur du tube; un écran noirci élimine l'influence perturbatrice de la lumière extérieure. L'œil placé devant la loupe voit directement le verre dépoli et, par réflexion sur les parois intérieures

(¹) CROVA, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. II, p. 166 et 450; 1883.

du tube, son image, sous la forme d'une surface annulaire qui l'entoure immédiatement.

Le tube (*fig.* 86) est fixé dans l'axe d'une boîte prismatique en laiton remplie de sulfure de carbone et munie de deux robinets. En soufflant dans l'intérieur de cette boîte, on produit un courant d'air qui barbote dans le sulfure, produit son évaporation et refroidit ainsi les parois métalliques du tube.

Fig. 86.



Quand l'air intérieur a atteint son point de rosée, le tube se ternit, des taches fuligineuses se produisent dans la partie annulaire du champ et sont rendues très apparentes par le contraste.

L'air dont on veut mesurer l'état hygrométrique est aspiré du dehors par un tube flexible de cuivre ou de plomb qui s'adapte par un caoutchouc à une tubulure; une seconde tubulure reçoit un second caoutchouc en communication avec une poire à soupape que l'observateur tient à la main et dont le jeu

permet d'entretenir un courant d'air dans l'intérieur du tube de l'hygromètre.

Pour se servir de l'instrument, on doit, en même temps qu'on souffle dans le sulfure de carbone pour le refroidir, entretenir un courant d'air lent dans le tube de l'hygromètre. Dès que les taches apparaissent dans le champ de vision, on cesse de refroidir, mais on maintient le courant d'air dans le tube intérieur et l'on voit bientôt disparaître les taches ; à cet instant on lit un thermomètre qui donne le point de rosée. La température de l'air extérieur s'obtient à l'aide d'un thermomètre fronde.

Voici le résultat d'une comparaison des deux sortes d'hygromètres à condensation, extérieure et intérieure, faite à Montpellier par un vent du nord-ouest assez fort, dont la vitesse a augmenté progressivement pendant la durée de l'expérience.

HEURES.	TEMPÉRATURE de l'air.	F.	POINT DE ROSÉE. — Condensation		*f*. — Condensation		ÉTAT HYGROMÉTR. — Condensation	
			extér.	intér.	extér.	intér.	extér.	intér.
h m	o	mm	o	o	mm	mm		
8.15	19,4	16,7	9,5	9,5[illegible]	8,9	8,9	0,53	0,53
8.30	19,9	17,3	9,7	10,5[illegible]	9,0	9,5	0,52	0,55
8.45	19,7	17,1	8,3	9,8[illegible]	8,2	9,0	0,47	0,52
9. »	19,6	16,9	8,1	9,5[illegible]	8,1	8,9	0,47	0,56

La différence des états hygrométriques indiqués par les deux sortes d'appareils, nulle au début de l'expérience, s'accentue et va en croissant avec la vitesse du vent.

CHAPITRE XI.

LIQUÉFACTION DES GAZ

Procédés employés pour liquéfier les gaz. — Continuité de l'état liquide et de l'état gazeux de la matière. — Expériences de Cagniard-Latour. — Expériences d'Andrews. — Formules de MM. Van der Waals et Clausius. — Évaluation théorique de la pression de la vapeur et des volumes de la vapeur et du liquide. — Point critique de quelques liquides. — Liquéfaction des gaz anciennement réputés permanents. — Cas des mélanges.

Nous avons constaté que, plus une vapeur s'écarte de son point de saturation, plus ses propriétés se rapprochent de celles d'un gaz parfait, tel que l'air atmosphérique : on obtient ce résultat, soit en échauffant la vapeur sous pression constante, soit en diminuant sa pression à température constante. Il est assez naturel de chercher ce qui adviendrait si l'on soumettait un gaz aux opérations inverses de celles-ci, c'est-à-dire si on le refroidissait et si on le comprimait de plus en plus. Nous savons déjà, par les recherches sur la compressibilité et la dilatation des gaz, que, dans ces conditions, tous s'écartent de la loi de Mariotte et de la loi de Gay-Lussac, caractéristique des gaz parfaits ; mais, à mesure que l'on a su réaliser des froids plus intenses et qu'on a disposé d'appareils plus puissants pour comprimer les gaz, on est parvenu à amener un plus grand nombre d'entre eux à l'état de véritables vapeurs saturées et par conséquent à les convertir en liquides dont les propriétés ne diffèrent en rien d'essentiel de celles des liquides précédemment connus. A la suite des recherches classiques de Faraday, le nombre des gaz rebelles à la liquéfaction se trouva réduit à six ; mais ces derniers gaz permanents devaient aussi céder à des moyens d'action plus énergiques : l'hydrogène lui-même, le plus réfractaire de tous, fut amené d'abord par M. Cailletet à un état de condensation caractérisé par la pro-

duction d'un léger brouillard dans sa masse; il a enfin été obtenu pendant plusieurs secondes en vraies gouttes liquides coulant à la surface du verre, dans les expériences toutes récentes de MM. von Wroblewski et Olzewski.

Dans l'exposé d'un sujet si neuf, il y a place pour bien des controverses de détail. Les températures et les pressions indiquées comme efficaces pour produire la liquéfaction de certains gaz pourront être plus ou moins modifiées par des recherches ultérieures; mais les résultats généraux sont désormais hors de doute, et leur importance philosophique nous oblige à y insister d'une façon toute particulière. Nous suivrons à peu près, dans ce Chapitre, l'ordre historique des découvertes.

PROCÉDÉS EMPLOYÉS POUR LIQUÉFIER LES GAZ. — Pour liquéfier un gaz, on peut le refroidir, le comprimer ou enfin employer l'effet combiné d'un refroidissement et d'une compression.

Fig. 87.

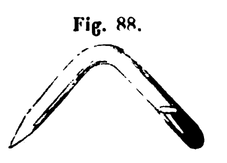


1° *Refroidissement.* — Le refroidissement seul suffit à produire la liquéfaction de gaz, tels que l'acide sulfureux, le cyanogène et même l'ammoniaque. On fait l'expérience en dirigeant le gaz à travers un tube en U (*fig.* 87) prolongé inférieurement par un ballon, et en entourant l'appareil d'un mélange réfrigérant. Au bout d'un temps suffisant, on sépare le ballon pour fermer son extrémité à la lampe, et le liquide qui s'est formé pendant le refroidissement peut se conserver ensuite à la température ordinaire, si le verre où il est enfermé est assez épais pour résister à la pression du gaz qui tend à se reproduire.

2° *Pression.* — Le plus souvent, c'est en augmentant la pression que l'on produit la liquéfaction des gaz, et il y a un moyen général de le faire sans recourir à l'emploi de procédés mécaniques. Ce moyen consiste à enfermer, dans des vases

très résistants, les produits chimiques qui dégagent par leur réaction le gaz que l'on doit étudier. Forcé de s'accumuler dans un espace restreint, ce gaz y acquiert une énorme tension, et il doit arriver nécessairement : ou que le vase éclate, c'est un danger auquel on n'a pas toujours pu se soustraire ; ou que l'action chimique s'arrête, ce qui se voit quelquefois ; ou enfin que la liquéfaction ait lieu, ce qui est le cas le plus ordinaire. Nous citerons comme exemple de ce procédé la liquéfaction de l'ammoniaque, que Faraday (¹) obtint de la manière suivante. Après avoir remarqué que le chlorure d'argent possède la propriété d'absorber une quantité considérable d'ammoniaque à la température ordinaire et de la dégager quand il est chauffé, Faraday prit un siphon de verre épais (*fig.* 88), fermé à un bout, ouvert et effilé à l'autre, et dont la branche fermée était remplie de ce chlorure. Il y fit arriver de l'ammoniaque qui s'y condensa, puis il scella à la lampe l'extrémité restée ouverte, et il la plongea dans un mélange réfrigérant, en même temps qu'il échauffait le chlorure. L'ammoniaque se dégagea et vint s'accumuler dans la partie refroidie, sous la forme d'un liquide transparent. En revenant ensuite à la température ordinaire, le chlorure absorbe le gaz de nouveau, et l'appareil, préparé une fois pour toutes, sert à reproduire la même expérience toutes les fois qu'on veut la recommencer.

Fig. 88.



C'est le même procédé qui a été mis en usage par Thilorier (²) pour liquéfier l'acide carbonique. L'appareil qu'il inventa se compose d'un cylindre à parois très épaisses A (*fig.* 89). A l'origine on le faisait en fonte de fer ; mais, comme on ne pouvait répondre de sa solidité, on l'a fabriqué depuis en cuivre et on le relie extérieurement avec des barres et des anneaux de fer forgé. Les bases étant doublées de la même manière, on comprend que, si l'enveloppe intérieure de cuivre

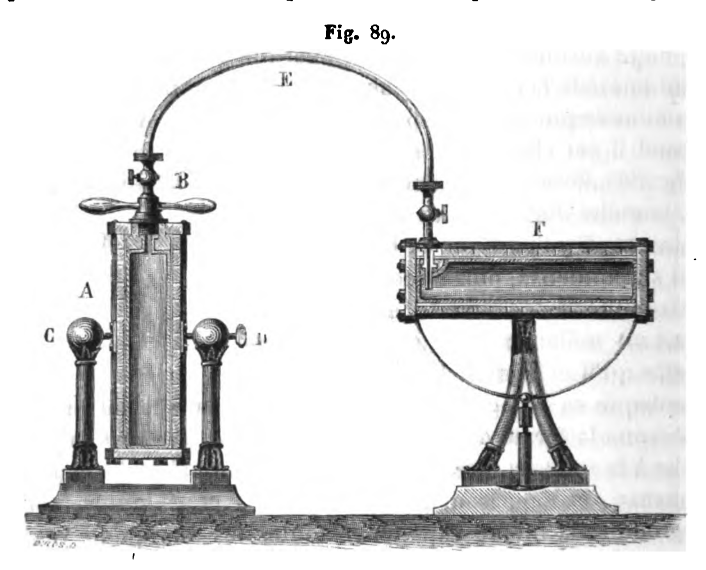
---

(¹) FARADAY, *Philosophical Transactions*, 1823, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXII, p. 223 ; t. XXIV, p. 396 et 403 ; 1823-24.

(²) THILORIER, l'*Institut*, t. II, 1834, p. 197 et 198.

venait à se crever, il ne s'y ferait qu'une fissure suffisante pour laisser échapper le gaz, qui sortirait sans explosion par les intervalles des barreaux de fer qui entourent l'appareil. Le couvercle supérieur est percé d'une ouverture qui se ferme par un bouchon à vis B et qui sert à introduire dans l'intérieur les substances destinées à produire le gaz; c'est d'abord du bicarbonate de soude que l'on entasse dans le fond; ensuite la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour le décomposer,

Fig. 89.

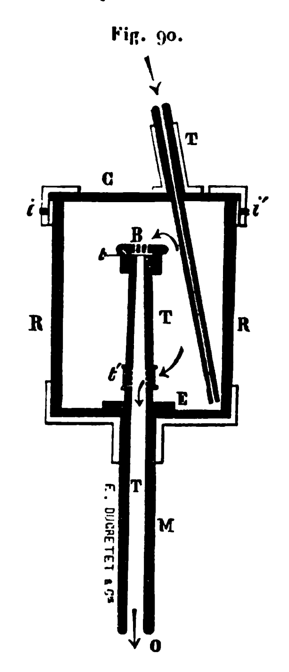


que l'on place dans un seau en laiton. Cela fait, on ferme le cylindre et, pour mêler l'acide au carbonate, on fait tourner plusieurs fois l'appareil autour d'un axe horizontal CD qui le supporte par le milieu. La réaction s'opère et, comme elle élève la température, on estime que l'acide carbonique atteint environ 80^{atm} de pression dans l'enceinte où il se dégage; alors il se liquéfie, se mêle aux matières qui lui ont donné naissance et, si on veut l'avoir pur, il faut le distiller. Cette opération n'est pas aussi difficile qu'elle le paraît, car elle se fait d'elle-même : il suffit de réunir par un conduit de cuivre épais E le cylindre où s'est produit le gaz à un second vase F entièrement semblable, mais plein d'air et un peu refroidi; et, comme

l'action chimique a échauffé le générateur, la différence de température suffit pour faire distiller dans le condenseur la presque totalité de l'acide carbonique liquide : nous allons voir comment on l'en extrait.

A cet effet, Thilorier donnait issue dans l'air à l'acide carbonique liquide, par le moyen d'un tube à robinet plongeant dans son intérieur; une portion de ce liquide s'évapore, mais une autre se congèle sous forme de flocons blancs qui se projettent dans l'air et qu'on peut réunir. Pour cela, Thilorier employait une boîte sphérique qu'il avait le tort de prendre en métal et dans laquelle il faisait arriver le liquide par un tube tangentiel; le jet, brisé à l'entrée contre une lame métallique, fournit les flocons qui tourbillonnent dans la boîte où ils s'agglomèrent et, au bout de peu de temps, l'intérieur est rempli d'une masse d'acide solidifié qui a la consistance et toute l'apparence de la neige. Le métal de la boîte conduisant bien la chaleur, une partie très importante de l'acide carbonique devait échapper à la condensation. Aussi remplace-t-on aujourd'hui le récipient de Thilorier soit par un simple sac en toile dans lequel on reçoit le jet et qui, offrant une très large surface à l'évaporation du liquide, ne tarde pas à se remplir de neige, ou enfin, par une boîte en ébonite recevant le jet par un tube oblique qui pénètre jusqu'au fond de la boîte et laissant échapper par un autre tube garni d'une toile métallique, et partant du centre, les gaz non condensés et l'air entraîné (*fig.* 90). Cette dernière disposition a été réalisée par M. Ducretet ([1]).

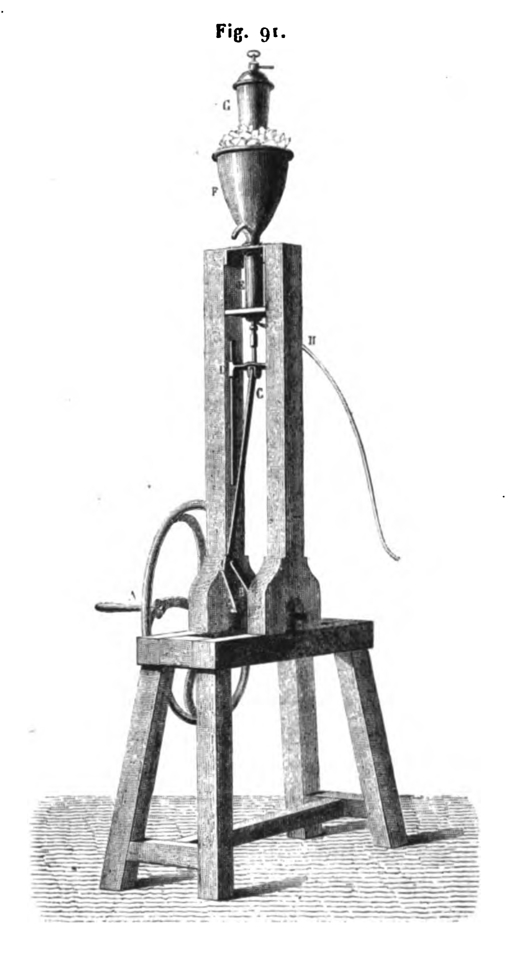
Fig. 90.



([1]) Ducretet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCIX, p. 235; 1884.

La neige d'acide carbonique conduit mal la chaleur et se conserve très longtemps à l'air; si on la met en contact avec un thermomètre, elle en abaisse la température vers — 79°. Ce

Fig. 91.



corps constitue donc un excellent réfrigérant; mais, pour en obtenir le meilleur effet possible, il convient d'en rendre la masse plus conductrice en l'imprégnant d'éther (1): le mercure

(1) Ou encore de chlorure de méthyle, liquide qui bout à — 23° et qu'on trouve aujourd'hui dans le commerce.

se congèle très rapidement au contact de ce mélange. Nous ne tarderons pas à voir quel parti en ont tiré Faraday le premier et, après lui, la plupart des physiciens qui ont cherché à condenser les gaz permanents.

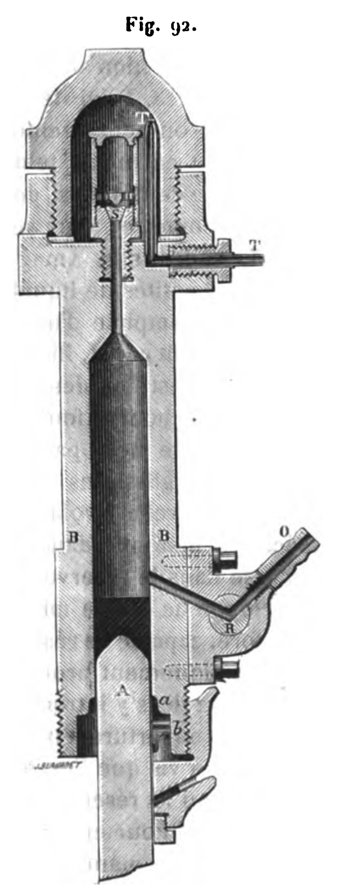
Il est temps de revenir à l'étude des procédés de compression dont nous nous sommes un instant écartés. Remarquons qu'il est toujours possible de recourir à des pompes foulantes toutes les fois que l'on veut liquéfier un gaz. Une disposition analogue à celle qui a été employée par Pouillet (*voir* t. I, loi de Mariotte) est particulièrement convenable, car on peut atteindre ainsi des pressions extrêmement grandes et en même temps mesurer la pression, puisque l'appareil porte deux tubes, dont l'un peut être rempli d'air et servir de manomètre; nous verrons bientôt l'usage qu'en ont fait MM. Andrews et Amagat. Mais on n'obtient ainsi que des quantités fort petites de liquide. Quand on veut en étudier les propriétés, on emploie d'autres appareils, parmi lesquels celui qui a été construit par M. Bianchi (*fig.* 91) pour liquéfier le protoxyde d'azote est l'un des premiers en date. Il a pour organe essentiel une pompe foulante verticale E dont le piston, qui est fort petit, se meut par l'intermédiaire d'une bielle C, dirigée par les glissières verticales D et recevant le mouvement d'une manivelle à volant A. Cette pompe puise le gaz bien desséché et bien pur dans des cloches où il est emmagasiné et le chasse dans le réservoir G. Celui-ci est formé d'une première enveloppe de cuivre mince, entourée d'une chemise en fer forgé et foré, capable de résister à toutes les pressions que l'on peut mécaniquement produire avec la pompe. Une soupape permet au gaz de s'y introduire et empêche le liquide de sortir; enfin une ouverture étroite, qui se ferme par la pression d'un bouchon à vis que l'on voit au sommet, laisse échapper le liquide quand le réservoir est dévissé, retourné, et que l'on desserre la vis. Pour empêcher les réchauffements, on entoure la pompe d'un manchon où coule un filet d'eau et le réservoir d'un seau F qui contient de la glace. On arrive aisément à remplir le réservoir du liquide provenant de la condensation du gaz.

La *fig.* 92 représente, dans ses dispositions essentielles, un appareil beaucoup plus parfait, construit récemment par

M. Cailletet (¹) et qui permet de produire et d'emmagasiner en peu de temps une quantité considérable d'acide carbonique ou de protoxyde d'azote liquides.

Le travail développé par une machine motrice ou simplement par un homme est transmis par des dispositions mécaniques convenables à la tige d'un piston plongeur A, recouvert de mercure qui se meut dans un cylindre métallique B extrêmement résistant. Le gaz que l'on veut comprimer est aspiré par le tube O. Un robinet d'acier R, placé sur ce tube, est ouvert ou fermé automatiquement en temps utile par le jeu de deux cames.

Fig. 92.



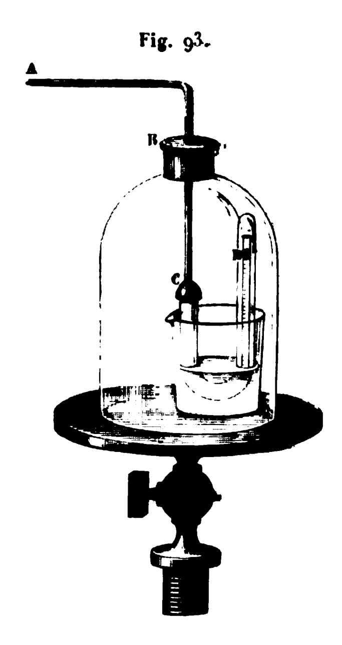
Le gaz comprimé dans le cylindre B, pendant l'ascension du piston, acquiert bientôt une tension suffisante pour soulever une soupape S d'ébonite. Il est conduit par un tube T auquel est soudé un tube de cuivre flexible, dans le récipient où il doit s'accumuler. Ce récipient, qui n'est pas représenté sur la figure, est formé de tubes métalliques réunis en faisceaux et communiquant entre eux : leur capacité totale est de 4^{lit}, et leur résistance à la pression beaucoup plus grande que celle que pourrait offrir un réservoir unique de même volume intérieur. Grâce à cette disposition, on peut recueillir et conserver sans danger des gaz liquéfiés ou non et soumis à des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères.

(¹) CAILLETET, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. I, p. 449; 1882.

En effet, les liquides résultant de la condensation des gaz ne se conservent à cet état qu'à la faveur d'une pression énergique et, quand on les enferme dans des récipients, c'est une portion de leur masse redevenue gazeuse qui comprime la partie restée liquide et qui la maintient à cet état. Aussitôt que l'on ouvre les vases, le gaz s'échappe très bruyamment, et le liquide, ramené tout à coup à la pression atmosphérique, commence et continue à bouillir activement.

3° *Refroidissement et pression.* — Faraday a produit un refroidissement très intense à l'aide d'acide carbonique solide

Fig. 93.



rendu conducteur de la chaleur par son mélange avec de l'éther, dont on peut encore activer l'évaporation en le plaçant dans le vide de la machine pneumatique. L'illustre physicien anglais soumit un grand nombre de gaz à ce refroidissement intense, en les comprimant en même temps à l'aide de pompes foulantes; la première puisait le gaz dans un récipient à la pression ordinaire et le condensait jusqu'à 10^{atm} environ; la deuxième, qui était plus petite, recevait le gaz de la pre-

mière, l'amenait à 50^{atm} et le faisait pénétrer par le tube ABC (*fig.* 93) dans un réservoir en verre CD où la liquéfaction devait se produire. Le tube abducteur ABC pénétrait par une boîte à étoupe B dans la cloche de la machine pneumatique, où l'on pouvait l'élever ou l'abaisser. On mesurait la pression par un manomètre divisé D, composé d'un simple tube de verre capillaire rempli d'air, fermé par un bout et bouché à l'autre par un index de mercure. Le mélange réfrigérant était contenu dans un vase sous la cloche : on y plongeait le réservoir pour le refroidir; on le soulevait doucement pour observer et l'on mesurait la température par un thermomètre à alcool.

Faraday (¹) put ainsi liquéfier tous les gaz connus, excepté l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote et l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais, qui ont été considérés comme permanents jusqu'à ces dernières années. Les pressions sous lesquelles se produisait la liquéfaction étaient indiquées par le petit manomètre à air comprimé que l'on aperçoit sur la figure. Ces pressions représentent la force élastique maximum de vapeur du liquide obtenu à la température à laquelle est réalisée l'expérience. Voici les principaux résultats obtenus par Faraday.

TEMPÉRATURE.	PRESSIONS EN ATMOSPHÈRES.					
	Gaz oléfiant.	Acide carbonique.	Protoxyde d'azote.	Acide chlorhydrique.	Hydrogène sulfuré.	Hydrogène arsénié.
— 87°,2	"	"	1,0	"	"	"
— 73,3	9.3	1,8	1,8	1,8	1,0	"
— 56,7	12,5	5,3	4,1	4,0	1,6	1,1
— 40,0	17,0	11,1	8,7	7,7	2,9	2,3
— 28,9	21,2	16,3	13,3	10,9	4,2	3,5
— 12,2	31,7	26,8	22,9	17,7	7,2	6,2
— 1,1	42,5	37,2	31,1	25,3	9,9	8,7
+ 4,4	"	"	"	30,7	11,8	10,0

(¹) FARADAY, *Philosophical Transactions*, 1845; le Mémoire de Faraday est traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 257; 1845.

TEMPÉRATURE.	PRESSIONS EN ATMOSPHÈRES.		
	Acide sulfureux.	Cyanogène.	Ammoniaque.
$-18°,0$	0,7	1,2	2,5
0,0	1,5	2,4	4,4
+ 4,4	1,8	2,8	5,0
+ 32,0	4,3	6,2	11,0
+ 38,0	5,1	7,3	"

A son tour Regnault a établi que la formule

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

des forces élastiques maxima s'applique aux gaz qu'il a etudiées, entre autres l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique, le prot oxyde d'azote et l'acide carbonique. Ainsi la démarcation précise qui paraissait autrefois exister entre les gaz et les vapeurs s'efface progressivement, à mesure que nous avançons davantage dans notre étude.

CONTINUITÉ DE L'ÉTAT LIQUIDE ET DE L'ÉTAT GAZEUX DE LA MATIÈRE. — EXPÉRIENCES DE CAGNIARD-LATOUR. — Après avoir reconnu par ce qui précède que la plupart des gaz sont liquéfiables et possèdent toutes les propriétés des vapeurs, il restait à savoir si une vapeur peut *toujours* être amenée à l'état liquide, quelle que soit la température, par le simple accroissement de la pression qu'elle subit. Cette question a donné lieu à des recherches du plus haut intérêt. Leurs résultats ont servi de guide à tous les physiciens qui, dans ces dernières années, ont réuni leurs efforts pour restreindre le plus possible le nombre des gaz réfractaires à la liquéfaction.

Il est évident *a priori* qu'en employant une pression toujours croissante on arrivera, quelle que soit la loi de compressibilité du gaz ou de la vapeur que l'on étudie, à réduire son volume à une fraction très minime du volume primitif et par conséquent

(1) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 535, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXVI.

à rendre sa densité très grande et comparable à celle des liquides communs. Par exemple, M. Cailletet ([1]) a comprimé de l'air jusque vers 700^{atm}, à la température de 15°, et le gaz s'est trouvé réduit à moins de 450 fois son volume primitif : sa densité par rapport à l'eau était donc égale à 0,6 environ, et il n'est pas douteux qu'on ne puisse aller plus loin. Or, dans les expériences de ce genre, exécutées à la température ordinaire sur des gaz réputés permanents, il a toujours été impossible de manifester, pour une valeur quelconque de la pression, une diminution brusque du volume, telle que celle qui accompagne la liquéfaction d'une vapeur.

D'autre part, on se souvient (p. 52) que les recherches de Drion, confirmant l'observation de Thilorier, ont établi que les liquides surchauffés (ou, ce qui revient au même, les gaz liquéfiés) présentent un coefficient de dilatation qui atteint et parfois dépasse celui des gaz. Ainsi, dans des conditions spéciales de pression, les gaz peuvent acquérir, par une gradation continue, la densité des liquides et les liquides la dilatation des gaz. Existe-t-il entre un liquide et sa vapeur, tels que nous sommes habitués à les considérer, une série continue d'intermédiaires, par lesquels le changement d'état s'effectuerait, sans transition brusque, d'un corps évidemment liquide à un corps certainement gazeux, ou bien y a-t-il discontinuité manifeste entre les deux états? C'est en vue d'obtenir la réponse à cette question qu'ont été effectuées les expériences suivantes.

Cagniard-Latour ([2]) employait, dès 1822, un tube recourbé *ab* (*fig.* 94) fermé à ses deux extrémités et renfermant du mercure. La branche étroite *b*, qui est divisée en parties d'égale capacité, contient de l'air et constitue un véritable manomètre à air comprimé ; la branche large *a*, divisée aussi, contient, au-dessus du mercure, une certaine quantité du liquide qu'on étudie.

On plonge la branche *a* dans un bain-marie à température

([1]) Cailletet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1131.

([2]) Cagniard-Latour, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXI, p. 127 et 178, et t. XXII, p. 410.

convenable. Dès que la force élastique maximum de la vapeur est supérieure à celle de l'air en *b*, le liquide émet des vapeurs et le mercure est refoulé dans la branche *b* jusqu'à ce que la pression de l'air ait acquis une valeur suffisante. En continuant à chauffer la branche *a*, l'espace occupé par la vapeur au-dessus du liquide augmente; mais bientôt toute trace de démarcation entre deux couches fluides différentes, le liquide et sa vapeur, disparaît, et la branche *a* ne contient plus qu'un fluide homogène. Le liquide a éprouvé une vaporisation totale, dans un espace excessivement restreint, compris entre 2 et 5 fois son volume primitif. A ce moment on connaît la température du bain et le manomètre donne une valeur approchée de la pression. Voici les résultats obtenus par Cagniard-Latour.

Fig. 94.



LIQUIDE.	TEMPÉRATURE de volatilisation complète.	PRESSION correspondante en atmosphères.	RAPPORT du volume de la vapeur à celui du liquide.
Éther	175°	38^{atm}	$\frac{20}{7}$
Alcool	248	119	3
Sulfure de carbone	258	71	$\frac{5}{2}$
Eau	Fusion du zinc.	Indéterminée.	4

Drion (¹) a fait des observations analogues sur l'éther chlorhydrique et l'acide sulfureux liquide.

Les expériences de Cagniard-Latour et de Drion semblent donc établir qu'à une température suffisamment élevée toute distinction entre un liquide et sa vapeur disparaît, qu'en tout cas cette vapeur et ce liquide ne se distinguent plus par leur densité ni par leur aspect, et que l'emploi de la pression seule est impuissant pour produire, à haute température, une séparation analogue à celle que nous avons habitude d'obtenir quand

(¹) DRION, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVI, p. 5; 1859.

nous liquéfions *une vapeur*. Mais ces expériences sont encore complexes, et le phénomène a été analysé d'une manière plus nette par M. Andrews. Ce physicien s'est attaché à étudier la compressibilité de l'acide carbonique sous de très hautes pressions et à une série de températures bien déterminées.

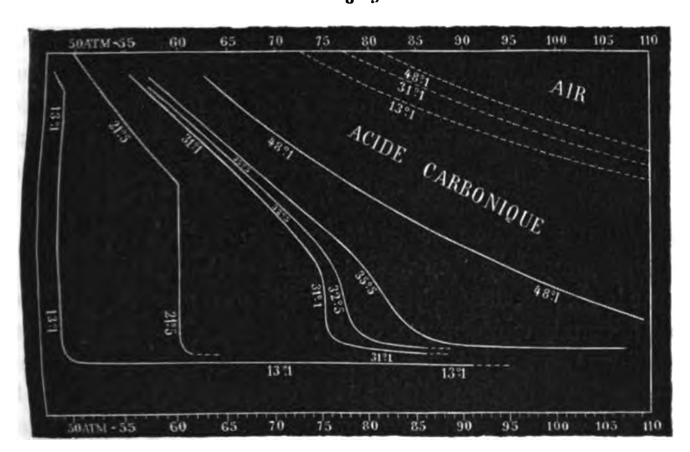
EXPÉRIENCES D'ANDREWS (¹). — Il introduisait le gaz à étudier dans un tube formé de trois parties : la première avait $1^{mm},25$ de diamètre, la seconde $2^{mm},50$, la troisième était capillaire. Après avoir fait passer pendant un temps convenable un courant continu de gaz, il fermait à la lampe l'extrémité capillaire, puis il introduisait par l'autre extrémité un index de mercure qui devait servir d'indicateur. L'appareil était alors mis en communication avec une machine de compression. La pression était évaluée par la marche de l'index de mercure dans un tube semblable au premier, mais rempli d'air atmosphérique.

Voici les résultats que l'acide carbonique fournit à M. Andrews. La température étant $13°,1$, si la pression augmente, le volume diminue; sous la pression de $48^{atm},89$, la liquéfaction commence. On observe alors une brusque diminution de volume, comme l'indique la *fig.* 95; puis, la pression continuant à augmenter, le liquide se comprime, d'abord beaucoup plus que les liquides ordinaires, mais sa compressibilité diminue avec la pression. A $21°,5$ la liquéfaction ne commence qu'à 61^{atm}, et la chute de volume est moins grande; dans ces deux cas, la ligne de démarcation entre le gaz et le liquide est parfaitement nette. Mais, si l'on élève la température jusqu'à $31°,1$, on voit, à mesure que la pression augmente, la surface de séparation devenir indécise, perdre sa courbure, puis disparaître complètement; la capacité de l'appareil est alors remplie par un fluide homogène qui manifeste, lorsqu'on diminue brusquement la pression ou qu'on abaisse légèrement la température, des apparences de stries mobiles, ondoyant au travers de la masse tout entière. Au-dessus de $31°,1$, par exemple, à $32°,5$ et à $35°,5$, la chute de volume diminue encore et se fait

(¹) ANDREWS, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXI, p. 208, et *Philosophical Transactions*, p. 11 ; 1869.

non plus d'une manière brusque, mais graduellement, à mesure que l'on fait croître la pression; enfin à 48°,1 elle a complètement disparu : la courbe présente alors la même forme que celles que l'on a représentées en lignes ponctuées et qui se rapportent à l'air atmosphérique; mais la contraction est plus grande qu'elle ne l'aurait été si la loi de Mariotte s'était trouvée applicable à cette température.

Fig. 95.



En résumé, le phénomène de la liquéfaction de l'acide carbonique, tel que nous sommes habitués à le considérer, peut se produire au-dessous, non au-dessus de 31°. Pour liquéfier un gaz, il n'est donc pas indifférent de le comprimer à une température quelconque. Des expériences faites sur l'acide carbonique à 100° et dans lesquelles on aurait employé les pressions les plus énergiques auraient montré ce gaz aussi rebelle à la liquéfaction que le sont l'oxygène ou l'azote à la température ordinaire : elles auraient fait classer l'acide carbonique parmi les gaz permanents.

Toute démarcation essentielle disparaît donc entre les deux espèces de gaz permanents ou non ou, ce qui revient au même, entre les gaz et les vapeurs. Au-dessus d'une certaine *température critique*, qui pour l'acide carbonique est de 31°,1, qui pour les vapeurs étudiées par Cagniard-Latour sera très supé-

rieure à 100°, et très inférieure à 0 pour les gaz considérés par Faraday comme permanents, la liquéfaction sera impossible; elle se produira, au-dessous de cette température, sous des pressions d'autant plus faibles que la température sera plus basse.

FORMULES DE MM. VAN DER WAALS ET CLAUSIUS. — Est-il possible de représenter par une formule générale la loi de compressibilité de l'acide carbonique, telle qu'elle résulte des expériences de M. Andrews? La première chose à faire pour y parvenir est d'interpréter analytiquement la discontinuité offerte, au-dessous du point critique, par les courbes de compressibilité et qui correspond au phénomène physique de la *liquéfaction*. Ce phénomène doit être envisagé comme le passage brusque d'un état d'équilibre à un autre, *ces deux états se trouvant l'un et l'autre stables, à la même température*. M. J. Thomson (¹) a suggéré que les courbes publiées par M. Andrews pourraient être complétées, au-dessous du point critique, comme l'indique la *fig.* 96, dans laquelle, conformément aux habitudes de la Thermodynamique (et contrairement à ce qu'avait fait M. Andrews), on a pris pour abscisses les volumes et pour ordonnées les pressions. On peut concevoir en effet que le passage du volume et de la densité caractéristiques de l'état de vapeur saturée à ceux qui correspondent au liquide en contact avec cette vapeur s'opère le long de la courbe d'une manière continue : il suffit pour cela d'admettre que les parties pointillées correspondent à un troisième mode d'équilibre du fluide qui n'est ni l'état liquide ni l'état gazeux, et qui ne peut être réalisé physiquement *parce qu'il est instable*. A la faveur de cette hypothèse, la représentation adoptée par M. Thomson devient équivalente au tracé graphique qui représente les expériences réelles.

Cela posé, on peut chercher à relier par *une même fonction continue* le volume, la pression et la température du fluide compressible que l'on considère, sans s'inquiéter du phénomène discontinu de la liquéfaction. Cette fonction doit être telle qu'elle se confonde à la limite avec celle qui exprime la loi de

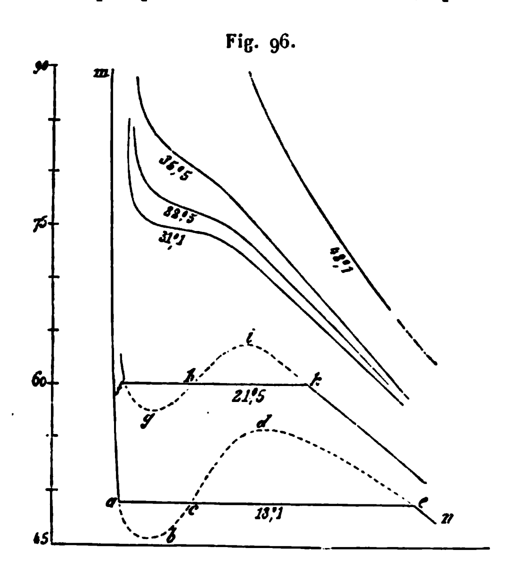
---

(¹) J. THOMSON, *Proceedings of the Royal Society of London*, nov. 1871.

Mariotte quand on suppose que la température et le volume croissent indéfiniment.

A l'exemple de M. Hirn (¹), désignons par v le volume propre des molécules ou *covolume*, par p une quantité qui dépend des actions réciproques de ces molécules, qu'on appellera

Fig. 96.



pression intérieure et dont nous préciserons la signification mécanique dans une autre partie de cet Ouvrage (²). Posons, pour abréger l'écriture,

$$T = \left(\frac{1}{\alpha} + t\right), \tag{1}$$

formule dans laquelle t représente la température centigrade, α le coefficient de dilatation des gaz. A la loi de Mariotte

$$PV = RT, \tag{2}$$

dans laquelle R est une constante, on pourra essayer de substituer la loi représentée par la formule

$$(P + p)(V - v) = RT. \tag{3}$$

(¹) Hirn, *Théorie mécanique de la Chaleur*, 3ᵉ éd.; t. II, p. 211.

(²) *Voir* le Chapitre de la *Théorie des gaz* dans le 2ᵉ fascicule de ce Volume.

Le covolume v est une constante. Quant à la pression intérieure p, elle doit tendre vers zéro quand le volume croît indéfiniment. M. Van der Waals ([1]) a été amené, par des considérations théoriques que nous apprécierons plus tard, à poser

$$p = \frac{c}{V^2}; \tag{4}$$

c est une constante. Les expériences de M. Andrews ont fourni à M. Van der Waals un précieux terme de comparaison. Il en a déduit les valeurs des constantes R, v et c, en prenant pour unité de pression la pression atmosphérique et pour unité de volume celui que possède le gaz à la température de 0° C. et sous la pression atmosphérique.

Il trouve

$$R = 0,003686,$$
$$v = 0,0023,$$
$$c = 0,00874.$$

Toutefois, d'après M. Van der Waals lui-même, la formule conduit à des résultats qui diffèrent de ceux de l'expérience quand le volume occupé par l'acide carbonique devient extrêmement petit.

M. Clausius ([2]) pose

$$p = \frac{c}{T(V+\beta)^2}, \tag{5}$$

c et β étant deux constantes.

En adoptant les mêmes unités que M. Van der Waals, il trouve, pour représenter les expériences de M. Andrews,

$$R = 0,003688,$$
$$v = 0,000843,$$
$$c = 2,0935,$$
$$\beta = 0,000977.$$

([1]) Van der Waals, *Over de continuiteit van den gas en vloiestoftœstand*, Leiden, p. 56; 1873. Le Mémoire de M. Van der Waals a été traduit en allemand par M. Roth, et analysé dans les *Beiblätter*, t. I, p. 11; 1877.

([2]) Clausius, *Annales de Wiedemann*, t. IX, p. 337; 1880. Ce Mémoire a été analysé dans le *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 36.

On doit à M. Amagat ([1]) des recherches très étendues sur la compressibilité de divers gaz, exécutées par les procédés qui ont été indiqués dans le tome I de cet Ouvrage. M. Sarrau ([2]) a calculé, par la formule de M. Clausius, les expériences de M. Amagat et trouvé que, pour tous les gaz étudiés, ces expériences sont bien représentées en faisant

$$R = 0{,}003663,$$

et donnant aux autres constantes les valeurs inscrites dans le Tableau suivant :

Gaz.	v.	c.	V.
Hydrogène..........	0,000887	0,0551	−0,000430
Azote...............	0,001359	0,4464	+0,000263
Oxygène...........	0,000890	0,5475	+0,000686
Formène...........	0,001091	0,9295	+0,000840
Acide carbonique....	0,000866	2,092	+0,000949
Éthylène...........	0,000967	2,688	+0,001919

Les valeurs de c et β relatives aux gaz permanents, et surtout à l'hydrogène, ne peuvent évidemment être déduites des expériences de M. Amagat que d'une manière incertaine. Mais, pour l'acide carbonique en particulier, leurs valeurs sont presque identiques à celles qui, d'après M. Clausius, représentent les expériences de M. Andrews. On remarquera que les covolumes diffèrent peu pour les différents gaz et, si l'on tient compte de l'incertitude des déterminations de ce genre, on se demandera peut-être s'ils ne seraient pas rigoureusement égaux. C'est surtout la valeur de c qui caractérise, pour les divers gaz, les écarts qu'ils présentent par rapport à la loi de Mariotte : très faible pour l'hydrogène, elle est déjà notable pour l'oxygène et l'azote et très grande pour l'acide carbonique et le formène.

Quand on a déterminé les constantes de la formule de M. Van der Waals ou de M. Clausius ([3]), on peut en déduire

([1]) Amagat, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 345; et t. XXIII, p. 353; *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 470.

([2]) Sarrau, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCIV, p. 639, 818 et 845; 1882.

([3]) Clausius, *loc. cit.*

les valeurs de la température, du volume et de la pression critiques. En effet, M. Clausius a démontré, en s'appuyant sur les principes de la Thermodynamique, que les aires interceptées par la droite de liquéfaction sur la courbe représentée par les équations (3) et (5), et de part et d'autre de cette droite, sont égales. Au point critique elles s'annulent, et par conséquent la courbe présente un point d'inflexion où la tangente est horizontale. On a donc

$$\frac{dP}{dV} = 0, \tag{6}$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = 0. \tag{7}$$

Ces conditions, jointes aux équations (3) et (5) donnent, pour les quantités critiques, les valeurs

$$V_c = 3v + 2\beta, \tag{8}$$

$$T_c = \left(\frac{2}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{c}{R}\right)^{\frac{1}{2}} (v + \beta)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\alpha} + t_c, \tag{9}$$

$$P_c = 6^{-\frac{3}{2}} (cR)^{\frac{1}{2}} (v + \beta)^{-\frac{3}{2}}. \tag{10}$$

Les calculs effectués sur ces bases donneront des résultats d'autant plus incertains qu'ils supposent une extrapolation plus étendue, c'est-à-dire que les températures critiques se trouveront plus éloignées de celles qui ont été effectivement obtenues dans les expériences de M. Amagat. Ces expériences ayant été réalisées à la température ordinaire, les résultats du calcul n'auront de valeur réelle que pour l'acide carbonique et l'éthylène; pour les autres gaz, ils ne fourniront qu'une simple indication. Voici ces résultats, tels qu'ils ont été publiés par M. Sarrau.

Gaz.	t_c.	P_c.	V_c.
	o	atm	
Hydrogène	−174,2	98,9	0,001801
Azote	−123,8	42,1	0,004603
Oxygène	−105,4	48,7	0,004042
Formène	−75,7	46,8	0,004953
Acide carbonique...	+32,0	77,0	0,004496
Éthylène	+1,5	43,5	0,006739

On sait que l'éthylène a été liquéfié par Faraday à 1°,1 sous la pression de $42^{atm},5$; que, d'autre part, les observations directes de M. Andrews fixent à 31°,92 la température critique de l'acide carbonique et donnent pour la pression critique un nombre compris entre 75^{atm} et 77^{atm} : ce sont là des vérifications remarquables. D'autres expériences, dont nous rendrons compte dans la suite de ce Chapitre, nous permettront de contrôler les indications moins certaines relatives aux autres gaz du Tableau.

ÉVALUATION THÉORIQUE DE LA PRESSION DE LA VAPEUR ET DES VOLUMES DE LA VAPEUR ET DU LIQUIDE (1). — La formule

$$\left[P + \frac{v}{T(V+\beta)^2}\right](V - v) = RT$$

ou

$$\text{(1)} \qquad \frac{P}{RT} = \frac{1}{V - v} - \frac{c}{RT^2(V+\beta)^2},$$

donnée par M. Clausius, n'est qu'une forme particulière d'une relation plus générale

$$\text{(2)} \qquad \frac{P}{RT} = \frac{1}{V - v} - \frac{1}{\theta(V+\beta)^2},$$

où θ désigne une fonction de la température.

Soit θ_c la valeur numérique de cette fonction au point critique, et supposons que

$$\text{(3)} \qquad \frac{\theta}{\theta_c} = \frac{a}{T^n} - b,$$

a, n, et b étant des constantes. Il suffit de faire $n = 2$, $b = 0$ pour retrouver la formule (1).

Désignons par s et σ les volumes spécifiques d'une vapeur et de son liquide à la même température. Les expériences connues de Regnault (2) sur l'éther, effectuées entre — 20° et

(1) CLAUSIUS, *Wied. Annal.*, t. XIV, p. 379 et 692, et *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 278.

(2) *Voir* p. 246.

$+120°$, et d'autres expériences de M. Sajotchewsky (¹) qui s'étendent depuis 100° jusqu'à la température critique de l'éther fixée par ce physicien à 190°, fournissent une série complète de valeurs de la force élastique maximum de la vapeur de ce liquide; M. Clausius essaye de lui appliquer les formules (2) et (3).

En désignant par F la force élastique maximum de la vapeur d'éther saturée, les volumes de la vapeur et du liquide doivent, d'après l'équation (2), obéir aux deux relations

$$(4)\qquad \frac{F}{RT} = \frac{1}{\sigma - v} - \frac{1}{\theta(\sigma+\beta)^2} = \frac{1}{s - v} - \frac{1}{\theta(s+\beta)^2}.$$

A ces équations M. Clausius en joint une autre, fournie par l'application des principes de la Théorie mécanique de la chaleur, et qui est

$$(5)\qquad \frac{F}{RT}(s-\sigma) = \log\frac{s-v}{\sigma-v} - \frac{1}{\theta}\left(\frac{1}{\sigma+\beta} - \frac{1}{s+\beta}\right).$$

Les équations (4) et (5) déterminent $\frac{F}{RT}$, $\sigma - v$ et $s - v$ pour chaque valeur de θ, et par suite pour chaque valeur de la température.

La température et la pression critiques sont connues pour l'éther et les valeurs T_c, P_c sont

$$T_c = \frac{1}{\alpha} + t_c = 273° + 190°, \quad P_c = 36^{atm},9;$$

quant à la constante R, relative à un gaz ou à une vapeur quelconque considérée comme un gaz parfait, elle varie en raison inverse du poids spécifique; et puisque sa valeur est connue pour l'air, elle se trouve également déterminée pour tous ces corps. M. Clausius pose en outre

$$a = 2665, \quad b = 0,76786, \quad n = 1,19233$$

et trouve, par un calcul approprié,

$$v = 0,0011876, \quad \beta = 0,0006476;$$

(¹) SAJOTSCHEWSKI, *Beiblätter*, t. III, p. 741; 1879.

les valeurs calculées de F concordent presque rigoureusement avec les valeurs observées, comme on peut s'en convaincre par le Tableau suivant. Les deux dernières colonnes donnent les valeurs calculées de s et de σ.

t.	F calc.	F obs.	Différence.	s.	σ.
°					
−20	0,0881	0,0907	−0,0026	3,182	0,001318
0	0,2427	0,2426	+0,0001	1,238	0,001356
20	0,572	0,569	+0,003	0,5562	0,001402
40	1,195	1,193	+0,002	0,2793	0,001455
60	2,265	2,270	−0,005	0,1524	0,001520
80	3,978	3,977	+0,001	0,08883	0,001600
100	6,557	6,549	−0,008	0,05417	0,001702
120	10,27	10,28	−0,01	0,03408	0,001837
140	15,41	15,42	−0,01	0,02175	0,002030
160	22,33	22,34	−0,01	0,01373	0,002355
180	31,41	31,56	−0,15	0,008016	0,002982
190	36,90	36,90	0	0,004558	0,004558

M. Clausius propose pour l'eau

$$a = 5210, \quad b = 0,85, \quad n = 1,24.$$

Comme données complémentaires, remplaçant la température critique et la pression critique qui sont inconnues, on se donne la température (100°) correspondant à la pression de 1^{atm}, et l'on arrive encore à déterminer ν et β

$$\nu = 0,000754, \quad \beta = 0,001815.$$

Les résultats du calcul sont consignés dans le Tableau suivant :

t.	F calc.	F obs.	Diff.	s.
°				
0	0,00574	0,00605	0,00031	216,6
20	0,02248	0,02288	0,00040	59,30
40	0,07183	0,07225	0,00042	19,81
60	0,1956	0,1958	0,0002	7,725
80	0,4665	0,4666	0,0002	3,422
100	1,000	1,000	0,0001	1,667
120	1,962	1,960	−0,002	0,8927
140	3,571	3,569	−0,002	0,5085
160	6,106	6,118	0,012	0,3060

t.	F calc.	F obs.	Diff.	s.
180°.........	9,907	9,922	0,015	0,1924
200.........	15,37	15,35	—0,02	0,1253
220.........	22,97	22,88	—0,09	0,08371
240.........	33,23	»	»	0,05700
260.........	46,73	»	»	0,03912
280.........	64,15	»	»	0,02680
300.........	86,27	»	»	0,01796
320.........	113,9	«	»	0,01112
332,32......	134,1	»	»	0,005892

La température et la pression critiques données par la formule sont respectivement 332°,32 et 134^{atm},1.

Point critique de quelques liquides. — Le Tableau suivant indique les températures et les pressions critiques publiées par divers expérimentateurs et relatives à des liquides très volatils et à des gaz aisément liquéfiables.

Substances.	Temp. crit.	Press. crit.	Observateurs.
Acide carbonique.....	31,9	77	Andrews.
Hydrure d'éthyle......	35	45,2	Dewar (¹).
Protoxyde d'azote.....	35,4	75	id.
Acétylène.............	37	68	id.
Acide chlorhydrique...	52,3	86	id.
Acide sulfhydrique....	100,2	92	id.
Cyanogène...........	124	61,7	id.
Ammoniaque.........	130	115	id.
Chlore...............	141	83,9	id.
Acide sulfureux.......	151,4	78,9	Sajotchewsky (²).
Chlorure d'éthyle.....	182,6	52,6	id.
Éther...............	190	36,9	id.
	195,5	40	Ramsay (³).
Amylène.............	191,6	33,9	Dewar.
Diéthylamine.........	220	38,7	Sajotchewsky.
Acétate de méthyle....	229,8	57,6	id.

(¹) Dewar, *Philosophical Magazine*, 5ᵉ série, t. XVIII, p. 214; 1884. Les nombres publiés par M. Dewar sont probablement de diverses origines.

(²) Sajotchewsky, *Beiblätter*, t. III, p. 741.

(³) Ramsay, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXXI, p. 194, et *Journal de Physique*, 1ʳᵉ série, t. X, p. 220.

Substances.	Temp. crit.	Press. crit.	Observateurs.
Formiate d'éthyle......	230	48,7	id.
Alcool méthylique.....	232,76	72,85	Hannay [1].
Acétone.......	232,8	52,2	Sajotchewsky.
Alcool...............	234,3	62,1	id.
	235	66,78	Hannay.
Acétate d'éthyle.......	239,8	42,6	Sajotchewsky.
Mélange à volumes égaux de benzine et d'éther.	240,7	48	Ramsay.
Chloroforme	260	54,9	Sajotchewsky.
Sulfure de carbone....	271,8	74,7	id.
	277,5	95,85	Hannay.
Benzine..............	280,6	49,5	Sajotchewsky.
	291,7	60,5	Ramsay.

M. Nadejdine [2] a cru pouvoir énoncer la loi suivante : 1° les températures critiques des corps homologues diffèrent de leur température d'ébullition sous la pression atmosphérique d'une quantité qui est constante dans une même série; les corps isomères obéissent à une loi analogue. A l'appui de cette proposition, il publie le Tableau suivant, que nous croyons devoir reproduire.

Noms des corps.	Température d'ébullition.	Température critique.	Différences.
Alcool éthylique C^2H^8O	$t =$ 78°,3	$T = 234°,3$	$t - t' = 101°,9$
Éther méthylique C^2H^8O	$t' = -$ 23,6	$T' = 129,6$	$T - T' = 104,7$
Alcool propylique normal C^3H^6O	$t =$ 97,3	$T = 254,2$	$t' - t' = 86,2$
Éther méthyléthylique C^3H^6O	$t' =$ 11,1	$T' = 167,7$	$T - T' = 86,5$
Chlorure de méthylène CH^2Cl^2	$t =$ 41,1	$T = 245,2$	$T_1 - t = 204,1$
» d'éthylène $C^2H^8Cl^4$	$t =$ 85,1	$T = 289,3$	$T - t = 204,2$
Isobutylène C^4H^6..................	$t = -$ 6,0	$T = 150,7$	$T - t = 156,7$
Isoamylène C^3H^6..................	$t =$ 35,0	$T = 191,6$	$T - t = 156,6$
Alcool éthylique C^2H^6O	$t =$ 78,3	$T = 234,3$	$T - t = 156,0$
» propylique normal C^3H^8O.....	$t =$ 97,3	$T = 254,2$	$T - t = 156,9$
» isobutylique $C^4H^{10}O$.........	$t =$ 107,2	$T = 265,0$	$T - t = 157,8$

LIQUÉFACTION DES GAZ DITS PERMANENTS. — Quand un gaz est au-dessous de sa température critique, on peut le liquéfier

(1) Hannay, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXXIII, p. 294 (1882), et *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 378.

(2) Nadejdine, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 455; 1885.

par l'emploi de la pression seule, comme on le fait pour l'acide carbonique au-dessous de 31°, tandis qu'au-dessus de ce point le refroidissement seul est efficace. On a vu comment l'emploi combiné d'une pression de 100^{atm} et d'une température de — 110° avait permis à Faraday de liquéfier tous les gaz connus, à l'exception de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, du bioxyde d'azote et du protocarbure d'hydrogène. Nous allons rendre compte des travaux qui ont fait disparaître les dernières exceptions. Ils sont dus à M. Cailletet [1], à M. Pictet [2], et à MM. von Wroblewski et Olzewski [3].

La méthode employée par M. Pictet est, en principe, celle de Faraday. Supposons qu'il s'agisse de liquéfier l'oxygène. On introduit dans un obus en fer forgé une quantité suffisante de chlorate de potasse que l'on chauffe à la température convenable pour en opérer la décomposition et dégager l'oxygène. La cavité de l'obus communique avec un tube d'acier très résistant, que l'on refroidit, à l'aide d'un bain d'acide carbonique liquide au-dessus duquel on fait le vide. L'acide carbonique lui-même a été préalablement refroidi en traversant des tubes à acide sulfureux liquide, dans lesquels on fait aussi le vide. La température de l'acide sulfureux descend vers — 70°, celle de l'acide carbonique vers — 130°. La liquéfaction de l'oxygène se produit, à cette dernière température, sous une pression de 273^{atm}.

Comme on connaît le poids de l'oxygène dégagé par le chlorate de potasse et le volume minimum auquel on l'a réduit, on peut déduire des expériences la densité à laquelle a été

---

(1) Cailletet, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 132; 1878.

(2) Pictet (Raoul), *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 145; 1878.

(3) Wroblewski et Olzewski, *Wied. Ann.*, t. XX, p. 243; *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. I, p. 112; *Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 485; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 1140 et 1225; 1883.— Wroblewski, *Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. XCVII, p. 166, 309 et 1553; t. XCVIII, p. 304 et 982; t. XCIX, p. 136, et *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 93; 1884. — Olzewski, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 365 et 913; t. XCIX, p. 133 et 184.

amené l'oxygène liquide. M. Pictet a trouvé ainsi D = 0,9787 [1]. M. Dumas avait depuis longtemps émis l'opinion que l'oxygène, dont le poids atomique est la moitié de celui du soufre, aurait à l'état liquide ou solide une densité sensiblement égale à la moitié de celle de ce corps, c'est-à-dire voisine de l'unité. Il est intéressant de remarquer que les calculs de M. Sarrau conduisent à un résultat presque identique. En effet, la densité, par rapport à l'eau, de l'oxygène à la pression atmosphérique est 0,00143; la densité mesurée par M. Pictet se rapporte à la température de -110° et à la pression de 470^{atm}. La formule de M. Sarrau donne, pour la valeur correspondante du volume, V = 0,00136; la densité doit donc être

$$D = \frac{0,00143}{0,00136} = 1,051.$$

M. Pictet a eu recours pour l'hydrogène à la même disposition expérimentale qui lui avait servi pour l'oxygène. Il remplace le chlorate de potasse par un mélange de formiate de potasse et de potasse caustique, qui se décompose sous l'influence de la chaleur en donnant de l'hydrogène pur, et il refroidit le tube condensateur, non plus dans l'acide carbonique, mais dans le protoxyde d'azote liquide; voici les résultats qu'il a énoncés. Comme ils ne paraissent pas d'accord avec ceux qui ont été obtenus depuis par d'autres expérimentateurs, il convient de ne les accepter qu'avec une certaine réserve. La liquéfaction de l'hydrogène se serait produite à une température de -140° et sous une pression de 650^{atm}; l'hydrogène aurait même été solidifié dans les conditions suivantes : quand la liquéfaction est obtenue, on desserre une vis d'acier placée à l'extrémité du tube condensateur; on livre ainsi passage au liquide, qui, violemment projeté à l'extérieur par la pression de la partie demeurée gazeuse, se refroidit encore en s'évaporant partiellement. M. Pictet dit avoir obtenu un jet opaque, couleur bleu d'acier et entendu sur le sol, un crépitement rappelant le son de grenaille projetée à terre et que l'auteur attribue à l'hy-

(1) Des expériences plus récentes de MM. Wroblewski et Olzewski ont donné D = 0,899.

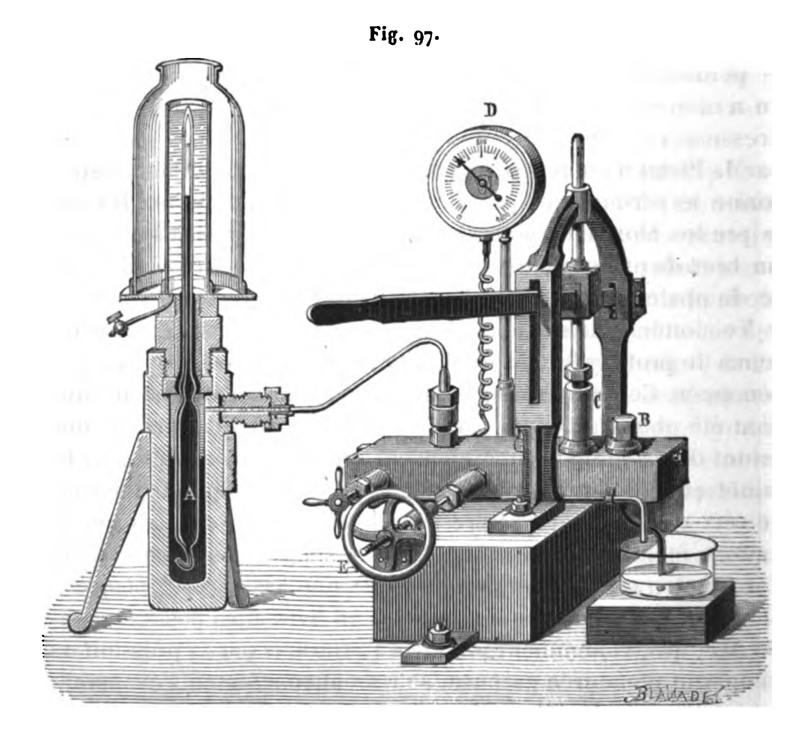
drogène solidifié. Il est à craindre que, sur ce dernier point, M. Pictet n'ait été victime de quelque illusion.

M. Pictet a préparé des quantités relativement très considérables d'oxygène liquide. M. Cailletet opère, au contraire, avec une très petite masse de gaz, qu'il n'est plus nécessaire de refroidir artificiellement. Sa méthode, entièrement nouvelle, est d'une extrême simplicité.

Le gaz est enfermé dans le tube en verre A (*fig.* 97) de l'appareil précédemment décrit [1].

Pour faire une expérience, on a soin d'entourer la partie

Fig. 97.



capillaire du réservoir à gaz d'un tube contenant de l'eau froide, placé lui-même dans une cloche ouverte par le haut.

---

[1] T. Ier, 1er fasc., au Chapitre de l'*Hydrostatique*.

Cette disposition a pour objet de maintenir le gaz à la température ambiante et de garantir l'expérimentateur contre la rupture possible de l'appareil.

Si l'on a rempli le tube A d'acide carbonique, on peut aisément liquéfier ce gaz à la température ordinaire; on n'y parvient pas au-dessus de 31° et l'on peut ainsi vérifier commodément les résultats des expériences de M. Andrews. M. Cailletet a liquéfié sans difficulté l'acétylène et le bioxyde d'azote, que l'on considérait comme permanents; mais, pour ce dernier gaz, dont la température critique est probablement voisine de 0°, il a dû opérer à — 11°.

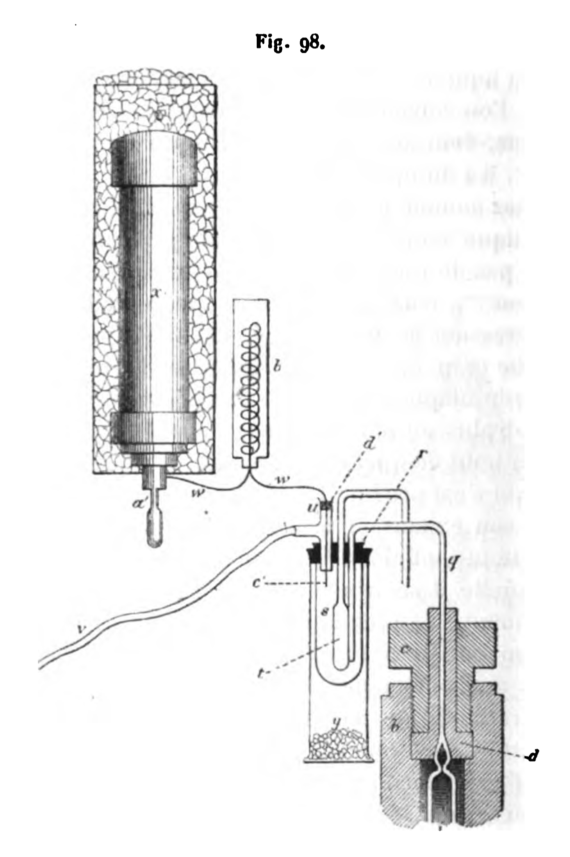
Pour les gaz comme l'oxygène ou l'oxyde de carbone, dont le point critique correspond à une température très basse, on n'obtient pas de trace de liquide à 0°, même en amenant la pression à 500^{atm}; mais, si l'on attend que la chaleur produite par la compression se soit dissipée dans le liquide qui environne le tube et qu'on ouvre brusquement le robinet à vis de la presse hydraulique, on produit une décompression subite, un brouillard plus ou moins intense apparaît dans le tube et se dissipe au bout de quelques instants.

Voici ce qui s'est produit dans cette expérience : le gaz se refroidit par son expansion brusque, descend au-dessous de son point critique, et alors il se liquéfie sous la pression médiocre à laquelle il se trouve encore soumis; mais, la détente continuant, la pression ne tarde pas à devenir trop faible pour maintenir à l'état liquide le gaz, qui, d'ailleurs, se réchauffe au contact des objets ambiants : pour ces deux causes le brouillard ne persiste pas. Il est très fugitif avec l'azote et surtout l'hydrogène, mais M. Cailletet affirme qu'il se produit et d'une façon non douteuse; dans les expériences de M. Cailletet, tous les gaz considérés jadis comme permanents ont été obtenus à l'état liquide, tout au moins pendant un instant très court.

En 1883, MM. von Wroblewski et Olzewski ont fait un pas de plus : ils ont obtenu l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'azote à l'état de liquides statiques. L'appareil de compression qu'ils emploient est celui de M. Cailletet. Le tube q contenant le gaz à liquéfier (*fig.* 98) se recourbe en dehors du réservoir de

compression, son extrémité fermée plonge dans une éprouvette *s* où arrive de l'éthylène liquide préalablement refroidi, et dont on abaisse encore la température en faisant le vide dans l'éprouvette suivant la méthode de Faraday. Un thermomètre *t* à hydrogène donne la température. L'éthylène a été liquéfié

Fig. 98.



d'avance en quantité considérable; il est contenu dans un réservoir *x* entouré d'un mélange de glace et de sel. Un tube capillaire de cuivre *w* part du fond de *x*, s'enroule en serpentin dans un vase *b* et aboutit à la partie supérieure de *s*. Quand on veut faire une expérience, on remplit *b* d'une pâte d'acide carbonique solide et d'éther, et l'on ouvre un robinet *a'*; l'éthy-

lène liquide circule dans le vase *b'* où il se refroidit vers — 100° et vient entourer l'extrémité du tube *q*. Une machine pneumatique de Bianchi permet de faire le vide au-dessus de l'éthylène par l'intermédiaire du tube de plomb *v*. Dans ces conditions, le thermomètre à hydrogène indique une température de — 136°; le sulfure de carbone, l'alcool, le chlorure de phosphore, introduits dans l'éprouvette *s*, se solidifient immédiatement. Comme les thermomètres employés par la plupart des expérimentateurs étaient constitués par ces substances, MM. Wroblewski et Olzewski pensent avoir ainsi produit une température notablement inférieure aux plus bassestempératures obtenues auparavant.

Pour liquéfier l'oxygène à — 136°, il suffit d'une pression d'une vingtaine d'atmosphères : ce gaz peut d'ailleurs être liquéfié à des températures moins basses. M. Wroblewski fixe sa température critique à — 113°, sa pression critique à 50^{atm}. Ces nombres ne s'écartent pas extraordinairement de ceux qui résultent des calculs de M. Sarrau (p. 296).

L'azote et l'oxyde de carbone sont beaucoup plus difficiles à liquéfier que l'oxygène; à la température de — 136°, on ne les obtient à l'état liquide qu'en ayant recours à la détente. Si l'on comprime ces gaz à 150^{atm}, environ, et qu'on provoque une détente brusque, on obtient une ébullition violente, plus forte pour l'azote que pour l'oxyde de carbone; mais, si la diminution de pression est progressive et qu'on maintienne la pression au-dessus de 50^{atm}, on voit se former un ménisque très net : le liquide produit s'évapore d'ailleurs très rapidement. L'azote et l'oxyde de carbone liquides sont incolores.

Puisque l'oxygène se prête à une liquéfaction relativement facile, il est assez naturel de le substituer comme réfrigérant à l'éthylène. C'est ce qu'ont fait, chacun de leur côté et avec un égal succès, M. Wroblewski et M. Olzewski. Les résultats qu'ils ont obtenus, bien que n'étant pas identiques, se confirment cependant assez par leur ensemble, pour qu'il nous suffise de rapporter ici ceux de M. Wroblewski.

Au-dessous de — 136°, ce savant a pensé qu'on ne pouvait plus avoir confiance aux indications du thermomètre à hydro-

gène. Il est certain, en effet, qu'au voisinage de son point critique, ce gaz doit, comme les autres, s'écarter beaucoup des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et que le calcul des températures, fondé sur l'observation des volumes de ce gaz, perd la signification théorique que nous serons conduits à lui attribuer plus tard, à propos de l'échelle absolue [1]. Les températures marquées par le thermomètre à hydrogène n'ont plus d'autre valeur que celle de repères, comme ceux que fournit l'observation d'un thermomètre à liquide de dilatation inconnue. Toutefois il n'est pas aisé d'obtenir de mesure plus certaine de la température. M. Wroblewski mesure la force électromotrice thermo-électrique d'un couple métallique aux diverses températures comprises entre —130° et —133° du thermomètre à hydrogène, et emploie ces observations au calcul d'une formule empirique reliant la force électromotrice à la température. Il se contente ensuite d'observer la force électromotrice du couple et il en déduit la température à l'aide de la formule, c'est-à-dire par une extrapolation d'autant plus douteuse que la température à mesurer est elle-même plus basse.

L'oxygène liquide bout à — 184° sous la pression atmosphérique; en évaporant ce gaz dans le vide, la température baisse au-dessous de —200°. Ces températures sont suffisamment basses pour permettre la liquéfaction de l'azote, de l'air atmosphérique et de l'oxyde de carbone et même la solidification de l'azote. Pour ces diverses expériences, voici comment il convient d'opérer.

Le gaz sur lequel on expérimente est d'abord comprimé à 100^{atm} environ dans un récipient métallique; on l'amène dans un tube de verre fermé par un bout et plongeant dans l'oxygène liquide. On provoque la détente de l'oxygène et le froid produit est assez intense pour liquéfier le gaz. Rien n'empêche ensuite d'interrompre la communication du tube avec le réservoir et de l'ouvrir dans l'atmosphère : le liquide obtenu entre alors en ébullition et sa température s'abaisse à —186° pour l'oxyde de carbone, —192°,2 pour l'air et —194°,3

(1) *Voir*, dans le 3e fascicule de ce Volume, le Chapitre consacré au principe de Carnot.

pour l'azote. En évaporant ces gaz dans le vide, la température descend au-dessous de —200°, comme avec l'oxygène.

L'azote solide a été obtenu par une brusque détente de l'azote, comprimé et refroidi dans l'oxygène liquide; il donne des cristaux d'apparence neigeuse et de dimensions remarquables.

Quant à l'hydrogène, il n'a pu être liquéfié qu'en le comprimant à 100^{atm}, et usant d'une brusque détente à la plus basse température qu'on ait pu produire par le moyen de l'oxygène ou de l'azote liquides. MM. Wroblewski et Olzewski s'accordent à dire que c'est un liquide incolore et de très faible densité : il ne rappelle en rien le métal entrevu par M. Pictet.

Le Tableau suivant indique les températures et les pressions critiques des gaz difficilement liquéfiables :

	Température critique.	Pression critique.	
	o	atm	
Oxygène.......	—112	50	Wroblewski.
Azote.........	—146	35	Olzewski.
Formène.......	— 73	56,8	Wroblewski.

Ce dernier gaz, relativement facile à liquéfier, bout entre —155° et —160° sous la pression de l'atmosphère : il peut donc, dans bien des cas, être utilement substitué à l'oxygène comme réfrigérant.

Liquéfaction des mélanges gazeux. — On peut définir le point critique *la température où un liquide et sa vapeur saturée ont la même densité*. Après avoir vérifié que cette définition conduit à des résultats exacts pour les gaz simples, M. Jamin (¹) s'en est servi pour expliquer un certain nombre de particularités signalées par M. Andrews et surtout par M. Cailletet et relatives à la compressibilité et au point critique des mélanges.

M. Cailletet fit en 1880 (²) l'expérience suivante. Ayant com-

---

(¹) Jamin, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. II, p. 389; 1883.

(²) Cailletet, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 210; 1880.

primé dans son appareil un mélange formé de 1 partie d'air et de 5 parties d'acide carbonique. M. Cailletet vit d'abord ce dernier gaz prendre l'état liquide sous une pression moyenne; puis, sans changer la température, mais en élevant la pression jusqu'à 150^{atm} ou 200^{atm}, il vit le liquide formé disparaître en totalité : on dirait que l'augmentation de pression fait naître un point critique comme l'élévation de la température, ce qui n'est guère admissible. Voici comment on peut se rendre compte de ce curieux phénomène.

Par une pression moyenne, l'acide carbonique atteint son point de condensation et se liquéfie partiellement d'abord. Si l'on continue de réduire le volume, la pression de l'acide carbonique n'augmente plus, puisqu'elle avait déjà atteint son maximum, mais celle de l'air continue de croître indéfiniment, et avec elle la densité totale de l'atmosphère gazeuse. Cette densité devient égale à celle du liquide déjà formé, qui alors ne reste plus au fond du vase, mais se répand dans l'atmosphère tout entière, ayant perdu tout son poids suivant le principe d'Archimède.

Pour soumettre la théorie de M. Jamin au contrôle de l'expérience, M. Cailletet a fait deux mélanges contenant 5^{vol} d'acide carbonique contre 1^{vol} d'air pour le premier et d'hydrogène pour le second. Dans les deux cas, il a obtenu la liquéfaction de l'acide carbonique sous des pressions moyennes et sa disparition totale avec des compressions plus puissantes; dans les deux cas, le ménisque s'effaçait d'abord : c'était le moment où les densités du liquide et de l'atmosphère devenaient égales; ensuite le liquide disparaissait, et, conformément à la théorie, il disparaissait à des pressions très différentes et bien plus considérables pour le mélange d'hydrogène que pour le mélange d'air.

Voici les résultats de M. Cailletet, ramenés, par une construction graphique, aux mêmes températures. On verra qu'à 20° il faut plus de 200^{atm} pour l'hydrogène; il n'en faut que 100 pour l'air.

Température.	Pression de disparition pour les mélanges d'acide carbonique et d'air.	d'hydrogène.
15°	135	245
16	130	236
17	125	227
18	120	218
19	114	208
20	108	199
21	102	190
22	96	181
23	90	172
24	85	163
25	79	153

A l'aide de ces expériences, qui seront certainement continuées, il sera facile d'établir une comparaison entre les densités de l'air et de l'hydrogène à diverses températures et sous une même pression.

Lorsque le mélange est moins riche en acide carbonique, M. Cailletet et, avant lui, M. Andrews avaient remarqué que la liquéfaction de ce gaz est toujours retardée et quelquefois impossible. En effet, quand par la pression on ramène le volume total au dixième ou au centième, les deux gaz éprouvent la même réduction, mais non pas la même augmentation de pression : celle de l'air se multiplie par 10 ou 100; celle de l'acide carbonique augmente moins rapidement, puisque la loi de Mariotte ne s'applique plus. De là un retard de liquéfaction ; et quand enfin l'acide carbonique a atteint son maximum de tension et qu'il passe à l'état liquide, sa densité peut être devenue égale et quelquefois inférieure à celle de l'atmosphère superposée. Dans ce cas il s'y mêle, il y nage ; on est porté à croire qu'il a perdu la propriété de se liquéfier sous pression : il n'a perdu que la propriété de se rassembler au fond du vase par excès de densité.

LIQUÉFACTION DE L'OZONE. — A la question de la compressibilité des mélanges se rattachent d'intéressantes expériences de

MM. Chappuis et Hautefeuille (1) sur la liquéfaction de l'ozone. Ils ont d'abord étudié, à l'aide des appareils de M. Cailletet, les conditions dans lesquelles une brusque détente détermine la formation d'un brouillard dans un mélange d'oxygène et d'ozone, et ces premières expériences leur ont permis d'affirmer que l'ozone pur serait presque aussi facile à liquéfier que l'acide carbonique. Ils ont ensuite comprimé à 125^{atm} un mélange d'oxygène et d'ozone, contenant au moins 10 pour 100 de ce dernier gaz. Cette compression était produite dans l'éprouvette de l'appareil de M. Cailletet qui, pour cette expérience, se termine par un tube capillaire, recourbé à la partie supérieure et plongeant dans un jet d'éthylène liquide. Dans ces conditions, la branche refroidie se colore en bleu, sans qu'on aperçoive de ménisque; mais, par la détente, le tube devient incolore, et une goutte liquide d'un bleu intense se produit à l'extrémité du tube. Elle s'évapore ensuite lentement en donnant un gaz bleu d'azur.

Composés divers produits par de hautes pressions. — Les appareils de M. Cailletet ont encore été employés à la compression de divers mélanges au sein desquels se sont produits, à la faveur de pressions très énergiques, un certain nombre de composés nouveaux.

M. Ogier (2) a comprimé à 20^{atm}, et à la température de 14°, un mélange à volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'hydrogène phosphoré gazeux. Ces deux gaz, sans action l'un sur l'autre à la température et à la pression ordinaires, se combinent dans ces conditions, et l'on observe sur les parois du tube la formation de cristaux jaunâtres analogues à ceux du bromhydrate d'hydrogène phosphoré. La même combinaison se produit à -30° sans le secours de la pression.

M. Wroblewski (3) a étudié la solubilité dans l'eau de l'acide carbonique à de hautes pressions et obtenu un hydrate solide $CO^2 + 8HO$, qui se forme et disparaît par une légère variation

---

(1) Chappuis et Hautefeuille, *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 493; 1882.
(2) Ogier, *Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 386; 1880.
(3) Wroblewski, *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 452; 1882

de la pression de part et d'autre de $12^{atm},3$, quand la température est de $0°$. De même MM. Cailletet et Bordet ([1]) ont préparé un hydrate d'hydrogène phosphoré, un hydrate d'acide sulfhydrique et peut-être aussi un hydrate de gaz ammoniac. Il est vraisemblable qu'un assez grand nombre de composés encore inconnus pourront être préparés par le même procédé.

([1]) Cailletet et Bordet, *Journal de Physique*, 2e série, t. I, p. 456; 1882.

FIN DU PREMIER FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

DU PREMIER FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

THERMOMÉTRIE. — DILATATIONS.

INTRODUCTION.

CHAPITRE I.

Thermomètre à mercure.

CHAPITRE II.

Dilatation des liquides.

CHAPITRE III.

Dilatation des solides.

CHAPITRE IV.

Dilatation des gaz.

CHAPITRE V.

De la mesure des températures.

CHAPITRE VI.

Mesure des poids, des densités et des volumes.

CHAPITRE VII.

De la densité des gaz.

CHAPITRE VIII.

Étude des propriétés des vapeurs et de leur densité.

CHAPITRE IX.

Mesure de la force élastique maximum des vapeurs.

CHAPITRE X.

Mélange des gaz et des vapeurs. Hygrométrie.

CHAPITRE XI.

Liquéfaction des gaz.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU PREMIER FASCICULE
DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES,

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE,

DU PREMIER FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DU PREMIER FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

FIN DU PREMIER FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

10876 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

DEUXIÈME FASCICULE.

CALORIMÉTRIE.

CALORIMÉTRIE.

CHAPITRE PREMIER.

MÉTHODES CALORIMÉTRIQUES.

Notions préliminaires. — Unité de chaleur. — Calorimétrie. — Chaleurs spécifiques vulgaires.
Méthodes calorimétriques. — Méthode des mélanges ; appareils et corrections : Regnault; M. Berthelot. — Application de la méthode des mélanges à la mesure des chaleurs spécifiques. — Calorimètre à mercure de Favre et Silbermann. — Méthode de la fusion de la glace. — Calorimètre de Bunsen. — Méthodes par comparaison. — Méthode du refroidissement. — Thermocalorimètre de Regnault.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. — Quand on fait brûler dans l'oxygène 1^{gr}, 2^{gr}, 3^{gr}, ... de charbon, ou quand on échauffe de zéro à t^o 1^{kg}, 2^{kg}, 3^{kg}, ... d'un corps quelconque, il est évident que les quantités de chaleur dégagées ou absorbées sont proportionnelles aux nombres 1, 2, 3, ... On conçoit, par ces exemples, que les quantités de chaleur qui se développent par les actions chimiques ou qui s'accumulent dans la matière pendant qu'elle s'échauffe puissent être considérées comme des grandeurs et mesurées avec une unité conventionnelle.

La *calorimétrie* est la partie de la Physique qui se rapporte à cette mesure.

Nous admettrons que, quand un phénomène est accompagné d'une certaine absorption de chaleur, le phénomène *inverse*, s'il est réalisable, dégage une quantité de chaleur égale : par

exemple, que 1^{kg} de glace à zéro absorbe par sa fusion, à zéro et sous la pression normale, une quantité de chaleur égale à celle que dégage en se congelant 1^{kg} d'eau à la même température et sous la même pression. La démonstration expérimentale et directe de ce *postulatum* est impossible, car on ne peut employer directement la chaleur dégagée par l'eau qui se gèle à fondre un poids égal de glace.

UNITÉ DE CHALEUR. — On peut prendre pour unité de chaleur la chaleur absorbée par un corps pendant qu'il éprouve une transformation quelconque, pourvu que celle-ci soit bien déterminée, et facile à reproduire dans des conditions toujours identiques. On pourrait choisir, par exemple, la quantité de chaleur absorbée par 1^{kg} de glace pour fondre, ou encore par 1^{cc} de mercure à zéro pour s'élever à 100°.

On choisit d'ordinaire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de zéro à 1° la température de 1^{gr} d'eau distillée, et l'on nomme cette unité *calorie* (1).

Ce qui rend son emploi particulièrement commode, c'est qu'il faut toujours sensiblement une calorie pour élever de $t°$ à $t+1°$ la température de 1^{gr} d'eau, quelle que soit cette température t. En effet, si l'on verse à la fois dans un vase, préalablement chauffé à 50°, deux masses d'eau égales, l'une à zéro l'autre à 100°, et qu'après avoir rapidement brassé le mélange, on mesure sa température, on la trouve égale à 50°; par conséquent le vase n'a rien perdu ni gagné, mais l'eau à 100° a perdu la chaleur qui est nécessaire pour l'élever de 50 à 100° et a cédé cette chaleur à l'autre masse d'eau, dont la température s'est élevée d'une quantité égale. En général, si l'on répète la même expérience avec deux masses d'eau prises respectivement à $t°$ et à $t'°$, la température finale est toujours la moyenne $\frac{t+t'}{2}$.

(1) Certains auteurs réservent le nom de *petite calorie* à l'unité ainsi définie. On appelle alors *Calorie* la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 0° à 1° la température de 1^{kg} d'eau. Cette unité, qui n'appartient pas au système C.G.S., est mille fois plus grande que la précédente. Nous l'appellerons *grande calorie* pour éviter toute confusion.

Il résulte de là que la quantité de chaleur Q, nécessaire pour élever de t° à t'° la température de P^{gr} d'eau, est

$$(1) \qquad Q = P(t' - t)^{cal}.$$

CALORIMÉTRIE. — Soit maintenant à évaluer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée dans un phénomène quelconque.

S'il est possible de produire ce phénomène dans des conditions telles que toute la chaleur Q mise en jeu soit employée à faire varier la température d'un poids P d'eau, la quantité Q sera donnée en grandeur et en signe par le second membre de la formule (1), où t représente la température initiale, t' la température finale de la masse d'eau. Suivant que Q est positif ou négatif, le phénomène considéré s'est accompli avec dégagement ou absorption de chaleur.

Proposons-nous, par exemple, de déterminer la quantité de chaleur absorbée quand on élève de 1° la température de 1^{gr} de mercure. Versons à la fois, dans un vase dont la température est de 3°,22, des poids égaux d'eau à zéro et de mercure à 100°, et agitons : nous trouverons que la température finale de l'eau et du mercure est de 3°,22, de sorte que le vase n'a rien perdu ni gagné et que le mercure, en se refroidissant de 100° à 3°,22, c'est-à-dire de 96°,78, a perdu $3^{cal},22$ par gramme. Telle est la quantité de chaleur absorbée par l'eau. 1^{gr} de mercure dont la température s'abaisse de 1° dégage donc en moyenne $\dfrac{3^{cal},22}{96,78} = 0^{cal},03332$; c'est aussi la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1^{gr} de mercure pour élever sa température de 1°.

Les mesures calorimétriques ne peuvent pas toujours être exécutées d'une manière directe ; on est quelquefois obligé de comparer la chaleur dégagée dans le phénomène que l'on étudie, non à l'échauffement d'une certaine masse d'eau, mais à tout autre phénomène calorifique (la fusion d'un certain poids de glace par exemple), dont la valeur en calories a fait l'objet d'une détermination préliminaire. La combinaison des résultats des deux expériences équivaudra à la comparaison directe que l'on n'a pu effectuer.

CHALEUR SPÉCIFIQUE VULGAIRE. — On appelle *chaleur spécifique* d'un corps *la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° la température de* 1^{gr} *de ce corps, la pression extérieure étant supposée constante et égale à* 1^{atm}.

Nous savons déjà que la chaleur spécifique de l'eau est sensiblement constante et égale à 1. Des expériences préliminaires, analogues à celles que nous avons réalisées pour le mercure, établissent aussi que la chaleur spécifique est, pour chaque corps, une quantité constante et caractéristique que nous désignerons par C. Pour échauffer de t à t'° un poids P d'un corps, il faudra donc lui fournir une quantité de chaleur Q

$$Q = PC(t' - t). \tag{2}$$

En réalité, les expériences grossières que nous avons pu effectuer jusqu'ici établissent seulement que la relation (2) est très approchée; elle n'est pas rigoureusement exacte. La quantité Q est une fonction continue des températures t' et t, qui s'annule pour $t = t'$, et que, par suite, on pourra toujours développer en série très convergente suivant les puissances de $t' - t$, tant que cet intervalle ne sera pas trop considérable,

$$Q = Pa(t' - t)[1 + b(t' - t) + c(t' - t)^2 + \ldots];$$

les coefficients b, c, ... sont des quantités extrêmement petites et rapidement décroissantes, dont l'influence ne peut être décelée que par des expériences de précision.

On désigne sous le nom de *chaleur spécifique moyenne* entre t et t' le quotient

$$C_1 = \frac{Q}{P(t' - t)}; \tag{3}$$

C_1 n'est plus une constante, mais une fonction de t et de t'.

Dans ce qui suit, nous allons exposer les diverses méthodes qu'on emploie pour la mesure des quantités de chaleur. Afin de mieux apprécier leur valeur relative et de nous familiariser avec l'usage des appareils, nous prendrons comme exemple la détermination des chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides.

MÉTHODES CALORIMÉTRIQUES.

MÉTHODE DES MÉLANGES; APPAREILS ET CORRECTIONS : REGNAULT; M. BERTHELOT. — On désigne sous le nom de *méthode des mélanges* la méthode qui nous a déjà servi, dans les préliminaires de ce Chapitre, à évaluer directement en calories les quantités de chaleur. C'est dans la plupart des cas la méthode par excellence, et c'est aussi celle qui, depuis Black (¹), a été le plus étudiée par les physiciens et le plus perfectionnée.

L'appareil que l'on emploie a pour partie essentielle un vase cylindrique en laiton très mince, soutenu sur des supports peu conducteurs (*fig.* 1). Il contient un poids d'eau P à la température ordinaire t, et un thermomètre très sensible A fixé dans l'intérieur. Ce vase se nomme le *calorimètre à eau*.

Supposons qu'il s'agisse de déterminer la chaleur spécifique X d'une substance : on échauffe dans une étuve à une température T un poids p du corps solide ou liquide considéré, puis on le plonge dans le calorimètre et l'on remue l'eau avec un agitateur B. Alors le corps cède de la chaleur à l'eau, qui s'échauffe depuis t° jusqu'à une température maximum θ pendant que lui-même se refroidit depuis T jusqu'à θ. Admettons d'abord que pendant cette manipulation le calorimètre ne se refroidisse ni par le rayonnement, ni par la conductibilité des supports, ni par l'évaporation de l'eau; nous pouvons exprimer que la chaleur cédée par le corps est égale à celle que le calorimètre gagne. Le corps perd

$$pX(T-\theta).$$

La chaleur gagnée par le calorimètre se décompose en plusieurs parties :

1° Chaleur gagnée par l'eau,

$$P(\theta-t);$$

2° Chaleur gagnée par le vase calorimétrique,

$$p'C'(\theta-t);$$

(¹) Black, *voir* FISCHER, *Histoire de la Physique*, t. VII, p. 380 (Göttingen, 1806), ou *Dictionnaire de Physique de Gehler*, t. X, p. 669.

3° Chaleur gagnée par la portion du verre du thermomètre et de l'agitateur qui plonge dans le liquide,

$$p''C''(\theta - t);$$

4° Chaleur gagnée par le mercure du thermomètre,

$$p'''C'''(\theta - t).$$

On calculera X par la relation

$$pX(T - \theta) = (P + p'C' + p''C'' + p'''C''')(\theta - t).$$

Pour trouver X, il faudra donc connaître les chaleurs spécifiques C′ du laiton, C″ du verre et C‴ du mercure. Mais on peut remarquer que les poids p', p'', p''', et par suite les produits $p'C'$, $p''C''$, $p'''C'''$, étant très petits, on pourra calculer ceux-ci en acceptant comme exactes les valeurs de C′, C″, C‴, données par d'autres méthodes. Toutefois il est préférable de faire trois déterminations de chaleurs spécifiques : 1° avec du laiton; 2° avec du verre; 3° avec du mercure. Dans ces trois cas, X sera égal successivement à C′, à C″ et à C‴, et l'équation précédente, dans laquelle on substituera à X ces valeurs, fournira trois relations qui détermineront les trois inconnues.

En général, on écrira l'équation précédente

$$pX(T - \theta) = P_1(\theta - t),$$

en posant $P_1 = P + p'C' + p''C'' + p'''C'''$; P_1 est ce que l'on nomme le poids *réduit en eau* du calorimètre et de tout ce qu'il contient.

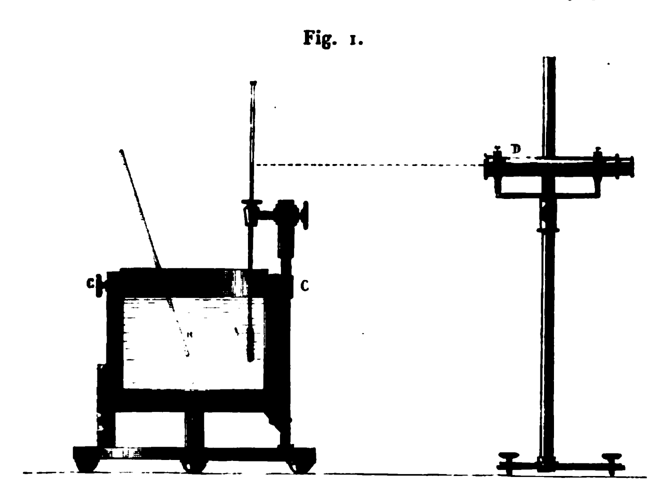
Lorsque les corps étudiés sont des solides mauvais conducteurs, il faut les diviser en fragments très petits et les supporter dans une corbeille en toile métallique. S'ils sont liquides, on les enferme dans des tubes. Dans ces deux cas, le produit pX de l'équation précédente doit se remplacer par $pX + p_1C_1$, p_1 et C_1 étant le poids et la capacité calorifique de la corbeille ou des tubes.

Outre ces corrections, il faut encore tenir compte de la perte de chaleur que fait le calorimètre pendant le temps qui s'écoule entre l'immersion du corps et l'instant où l'on observe le maximum final de température. On doit commencer par at-

ténuer cette cause d'erreur autant que possible, et l'on y parvient par plusieurs moyens.

En premier lieu on construit le calorimètre de manière qu'i perde fort peu de chaleur. Pour cela, on polit sa surface extérieure avec soin, ce qui rend son pouvoir émissif très faible; on le place dans un deuxième vase de laiton CEC (*fig.* 1), qui

Fig. 1.



est poli intérieurement et qui lui renvoie par réflexion presque tous les rayons qu'il émet; le matelas d'air compris entre les deux enceintes, et dont la masse est très faible, s'échauffe aux dépens de la chaleur ainsi renvoyée d'un vase à l'autre, et, comme il est immobile et fort mauvais conducteur, il n'enlève plus de chaleur en quantité sensible.

Le calorimètre est soutenu à sa base sur quatre fils tendus horizontalement E, E', et on le maintient à son sommet par quatre pointes de bois C, C'. De cette manière, il rayonne peu et ne cède rien à ses supports, puisqu'ils sont mauvais conducteurs, qu'ils ont une masse insensible et qu'ils ne le touchent que par un petit nombre de points.

En second lieu, comme la quantité de chaleur perdue par rayonnement croît avec l'excès de la température du calorimètre, on met dans l'appareil assez d'eau pour qu'elle s'échauffe très peu. Cette précaution diminue en apparence la sensibilité

de la méthode; mais on y remédie en employant un thermomètre A capable d'apprécier $\frac{1}{200}$ de degré. Il est fixé dans un support, et on l'observe avec une lunette D, afin de suivre son mouvement ascendant et de saisir exactement le maximum de température qu'il atteint quand la température du mélange est devenue uniforme.

Rumford (¹) avait imaginé de diminuer encore la perte de chaleur par un procédé de compensation ingénieux bien qu'insuffisant. On détermine approximativement, par une expérience préliminaire, le nombre de degrés $2n$ dont le calorimètre s'échauffe après l'immersion du corps, puis on fait l'épreuve définitive en employant de l'eau préalablement refroidie de n degrés au-dessous de la température ambiante. Alors l'expérience peut se diviser en deux phases : dans la première, l'enceinte a sur le calorimètre des excès de température qui varient de n à zéro et lui cède de la chaleur; dans la seconde, le calorimètre a les mêmes excès sur l'enceinte et lui rend de la chaleur. La compensation entre ces échanges inverses exigerait, pour être exacte, que les deux périodes eussent une même durée; mais cela n'a pas lieu, car la marche ascendante des températures, d'abord très rapide, se ralentit quand on approche du maximum, et, en fin de compte, il y a plus de chaleur perdue de ce chef qu'il n'y en a de gagnée. Au reste, cette méthode de compensation ne tient aucun compte de l'évaporation de l'eau qui s'effectue avec une activité différente dans les deux périodes et qui cause pendant toutes deux une perte de chaleur.

Les précautions que nous venons d'indiquer sont indispensables, puisqu'elles diminuent l'erreur; mais, comme elles sont loin de l'annuler surtout dans les expériences de longue durée, il est nécessaire d'avoir recours à un calcul de correction. On se contente souvent, pour le réaliser, de la méthode suivante, indiquée par Regnault.

Après avoir mis dans le calorimètre une quantité d'eau qui doit rester la même pour toutes les mesures, et qui a été préalablement échauffée, on suit le refroidissement de l'appareil et

---

(¹) RUMFORD, voir *Annales de Gilbert*, t. XLV, p. 317.

l'on note de minute en minute sa température θ. Comme nous l'établirons plus tard, la vitesse de refroidissement d'un thermomètre dans une enceinte close est sensiblement proportionnelle à l'excès $\theta - t$ de sa température sur celle de l'enceinte, pourvu que cet excès soit suffisamment petit; si l'on admet que cette loi s'applique à notre calorimètre, l'abaissement de température pendant chaque minute pourra être représenté par

$$\Delta\theta = A(\theta - t).$$

L'expérience montre en effet que la variation de température $\Delta\theta$, divisée par l'excès moyen $\theta - t$ pendant chaque minute, est une quantité sensiblement constante A, et, celle-ci étant ainsi déterminée, la formule précédente pourra servir ultérieurement à calculer le refroidissement du calorimètre pendant chaque minute, lorsqu'on connaîtra son excès de température. Si, au lieu d'être plus chaud, il était plus froid que l'enceinte, la même formule servirait à calculer $\Delta\theta$, dont le signe seul aurait changé.

Cela posé, admettons que, voulant faire une mesure de chaleur spécifique, on plonge un corps chaud dans l'eau. A partir de ce moment, le calorimètre éprouve deux effets : 1° il se réchauffe par la chaleur que lui cède le corps; 2° il se réchauffe ou se refroidit par le rayonnement, suivant qu'il est à une température plus basse ou plus élevée que l'enceinte; c'est ce dernier effet qu'il faut calculer. Pour cela, depuis le moment de l'immersion jusqu'à celui où le maximum est dépassé, on observe le thermomètre à des époques très rapprochées

$$x,\ x_1,\ x_2,\ \ldots;$$

on trouve des températures

$$\theta,\ \theta_1,\ \theta_2,\ \ldots.$$

Pendant chaque intervalle $x_1 - x$, $x_2 - x_1$, $x_3 - x_2$, ..., les températures moyennes sont

$$\frac{\theta + \theta_1}{2},\ \frac{\theta_1 + \theta_2}{2},\ \frac{\theta_2 + \theta_3}{2},\ \ldots,$$

et les variations de température qui, pendant ces temps, ont été occasionnées par le rayonnement étaient

$$A\left(\frac{\theta+\theta_1}{2}-t\right)(x_1-x),\quad A\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}-t\right)(x_2-x_1),\quad \ldots$$

On fera la somme algébrique $\Sigma\Delta\theta$ de ces variations; elle représentera l'abaissement total de température que le calorimètre a subi par le rayonnement, et, en l'ajoutant à la température finale θ_n, on aura celle qu'il eût atteinte si ce rayonnement avait été nul. Alors l'équation définitive sera

$$pX(T-\theta_n)=P_1(\theta_n+\Sigma\Delta\theta-t).$$

Cette méthode suffit dans la plupart des cas; mais elle a encore l'inconvénient de s'appuyer sur une loi de rayonnement incertaine; car elle n'est établie que pour le cas d'un thermomètre se refroidissant dans une enceinte close, et rien ne prouve que la chaleur enlevée par les courants d'air circulant autour du vase C et surtout par l'évaporation de l'eau varie proportionnellement à l'excès de température. Il vaut mieux supprimer ces courants d'air et mesurer directement la chaleur perdue par le calorimètre dans chacune des phases qu'il traverse réellement pendant l'expérience à corriger.

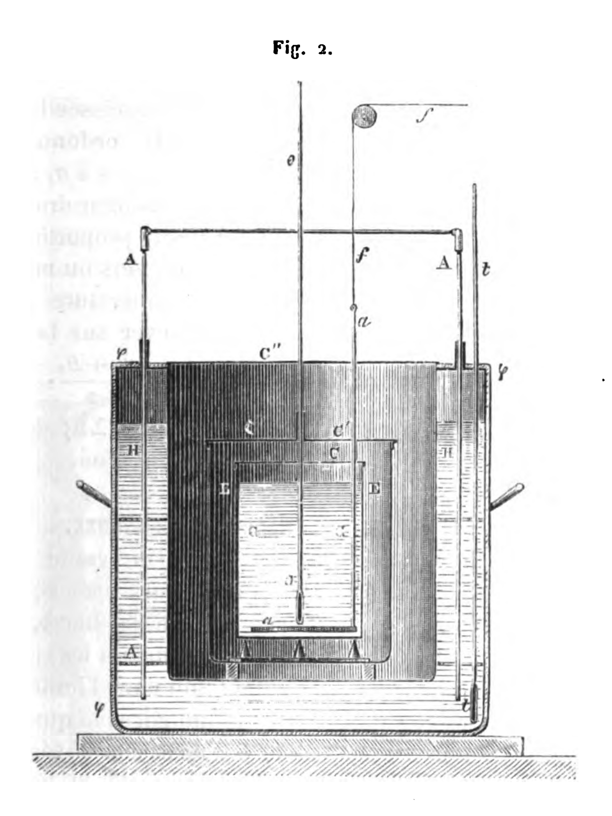
Pour arriver à ce résultat, M. Berthelot (1) munit le double vase calorimétrique GE (*fig.* 2) de couvercles présentant seulement les orifices nécessaires pour laisser passer le thermomètre et la tige de l'agitateur. Le tout est contenu dans une double enveloppe en fer-blanc H, pourvue d'un couvercle et renfermant une soixantaine de litres d'eau, constamment agitée. Cette double enveloppe supprime les courants d'air, réduit sensiblement l'évaporation et maintient le calorimètre dans des conditions toujours identiques. M. Berthelot a trouvé que, avec un poids de 600gr d'eau dans le calorimètre et tant que l'excès final ne dépasse pas 2° et la durée de l'expérience deux minutes, cette disposition supprime toute correction; l'abais-

(1) BERTHELOT, *Journal de Physique*, 1re série, t. II, p. 283, 345, et t. X, p. 70. *Voir* aussi *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. Ier, p. 139 et 217, et particulièrement p. 208 (Paris, 1879).



sement de température du calorimètre en deux minutes est en effet inférieur à $\frac{1}{200}$ de degré. Mais, pour des excès plus forts ou des durées plus considérables, de demi-heure par exemple, la correction à effectuer conserve encore une valeur notable. Voici comment on la détermine.

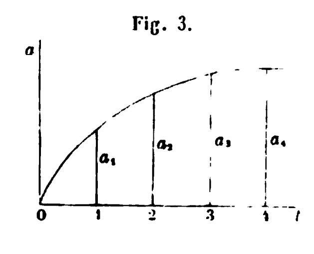
Fig. 2.



Après avoir noté de minute en minute les excès θ, θ_1, θ_2, ... comme dans la méthode de Regnault, on exécute, aussitôt après l'expérience calorimétrique, une expérience à blanc dans des conditions identiques. Supposons par exemple que l'excès final θ_n est de 4°; après avoir suivi pendant quelque temps la marche du thermomètre pour déterminer la perte de température a_4 rapportée à l'unité de temps et correspondant à cet

excès, on enlève du calorimètre une certaine quantité d'eau que l'on remplace par une quantité égale d'eau froide, jusqu'à réduire l'excès à 3°; on recommence alors à observer le refroidissement du thermomètre calorimétrique pour déterminer la perte de température a_3, et l'on détermine de même a_2, a_1. A l'aide de ces observations, on construit une courbe (*fig.* 3) en prenant pour abscisses les excès 1, 2, 3, 4 et des ordonnées respectivement égales à a_1, a_2, a_3, a_4; ce serait une ligne droite si les pertes étaient proportionnelles aux excès; l'expérience donne une courbe plus ou moins accentuée. Pour trouver alors la perte de température $\Delta\theta$ pendant la première minute, il suffit de relever sur la courbe l'ordonnée correspondant à l'excès moyen $\frac{\theta + \theta_1}{2}$, et ainsi de suite pour les minutes suivantes. La somme $\Sigma\Delta\theta$ de toutes ces ordonnées sera la vraie valeur de la correction.

Fig. 3.



APPLICATION A LA MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES. — La méthode des mélanges a été appliquée par un grand nombre d'expérimentateurs à la mesure des chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides. Employée d'abord par Black, elle fut pratiquée par Dulong et Petit (¹), qui chauffaient les corps jusqu'à 100° ou 300°, dans l'eau bouillante ou dans l'huile, et qui déterminaient par des expériences préliminaires la quantité de liquide que le corps retenait. Elle fut aussi employée et perfectionnée par Pouillet (²), par Neumann (³), et enfin Regnault (⁴) construisit un appareil destiné à régulariser les ob-

(¹) DULONG et PETIT, *Journal de l'École Polytechnique*, t. XI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. VII, p. 142; 1818.

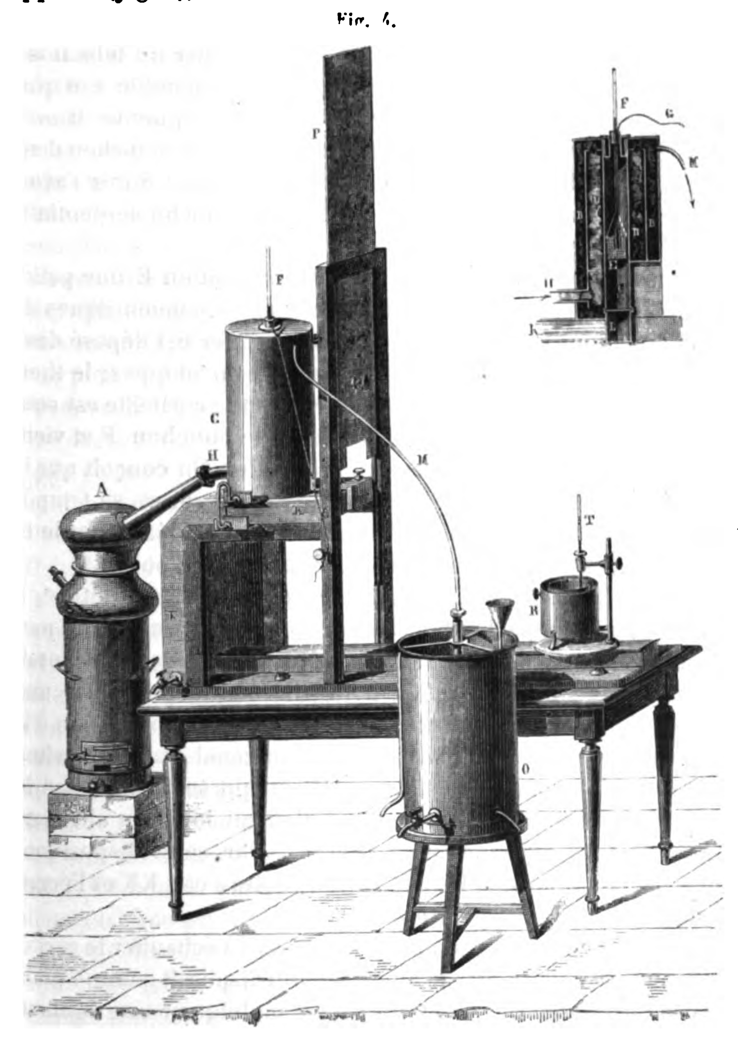
(²) POUILLET, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XX; 1822.

(³) NEUMANN, *Annales de Poggendorff*, t. XXIII, p. 1 et 40; 1831.

(⁴) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. LXXIII, p. 5; 1840.

servations. Nous nous contenterons de décrire ce dernier appareil (*fig*. 4).

Fig. 4.



On échauffe le corps sur lequel on veut opérer au milieu d'une étuve C, dont on voit dans la figure une coupe séparée. Elle est divisée en trois compartiments concentriques. Le pre-

mier est un cylindre LGEF, qui est fermé à sa base par un double registre qu'on ouvre et qu'on ferme au moyen d'une poignée I, et à son sommet par un bouchon qui soutient un thermomètre fixe F. Le deuxième DD reçoit par un tube H un courant de vapeur qui lui est envoyé par un alambic A et qui, après avoir circulé tout autour du tube central, arrive dans le troisième compartiment BB. Ce dernier est un manchon destiné à empêcher le refroidissement de l'étuve; après l'avoir traversé, la vapeur se rend par un tube M dans un serpentin O où elle se condense.

Dans le tube central LF de l'étuve, on voit en E une petite corbeille qui est formée par deux cylindres concentriques de toile de laiton. Le corps qu'on veut échauffer est déposé dans l'espace annulaire compris entre les deux enveloppes; le thermomètre fixe occupe la partie centrale, et la corbeille est soutenue par un fil de soie G qui traverse le bouchon F et vient s'accrocher à un bouton disposé à cet effet. On conçoit que le corps va s'échauffer, que le thermomètre mesurera sa température et qu'à la fin de l'expérience on pourra décrocher le fil et laisser descendre la corbeille par son propre poids.

Il ne suffisait point d'échauffer le corps dans cette étuve, il fallait encore empêcher la chaleur rayonnée par celle-ci de parvenir aux autres parties de l'instrument. A cet effet, elle reposait sur une boîte métallique KK dont elle était séparée par une plaque de liège peu conductrice. Cette boîte, remplie d'eau à la température ordinaire, était percée d'un canal vertical L, situé sur le prolongement de l'étuve GF et qui se fermait par le registre I. Enfin un écran P, qu'on pouvait lever ou abaisser, empêchait les rayonnements latéraux. Par cette disposition, l'espace compris sous l'étuve entre la boîte à eau KK et l'écran P demeurait à la température de l'air.

A côté de ces diverses pièces qui servent à échauffer le corps, se trouve le calorimètre R que Regnault disposait comme nous l'avons précédemment indiqué; il est mobile sur une coulisse horizontale et peut être poussé en avant jusqu'à venir se placer au-dessous de l'étuve. Cela a exigé une particularité de construction que nous n'avons point encore décrite. Comme le thermomètre T, qui accompagne le calorimètre dans ce mouve-

ment, aurait rencontré la boîte à eau K, on a été obligé de faire dans cette boîte et dans l'étuve une coupure verticale à travers laquelle passe la tige de ce thermomètre.

Voici maintenant le mode d'expérimentation. L'écran P étant abaissé et le corps placé dans la corbeille autour du thermomètre F, on fait passer le courant de vapeur. On reconnaît qu'il faut au moins deux heures avant d'atteindre la température maximum. Elle se fixe généralement vers 98° et, quand elle s'est maintenue pendant une demi-heure sans variation, on se prépare à faire l'observation. On remplit le calorimètre d'un poids d'eau connu : c'était l'eau contenue dans un flacon jaugé dont la capacité était connue à toute température. On observe le thermomètre T, lequel fait connaître la température initiale de l'eau; puis on soulève l'écran P, on amène le calorimètre sous l'étuve, on enlève le tiroir I et, décrochant le fil de soie G, on laisse descendre dans le calorimètre la corbeille et le corps qu'elle contient. Cela fait, on ramène ce calorimètre à sa place primitive et l'on agite la corbeille dans l'eau en la soutenant par son fil de suspension.

Il est bien évident que dans cette manipulation le calorimètre ne s'est point échauffé par le rayonnement de l'étuve, puisque ce rayonnement a été annulé par la boîte KK; il est bien évident aussi qu'en descendant dans l'eau le corps ne s'est point refroidi d'une manière sensible, car il n'a parcouru dans l'air qu'un trajet très court pendant un temps insignifiant. Le reste de l'observation s'exécute conformément à la méthode générale que nous avons indiquée précédemment.

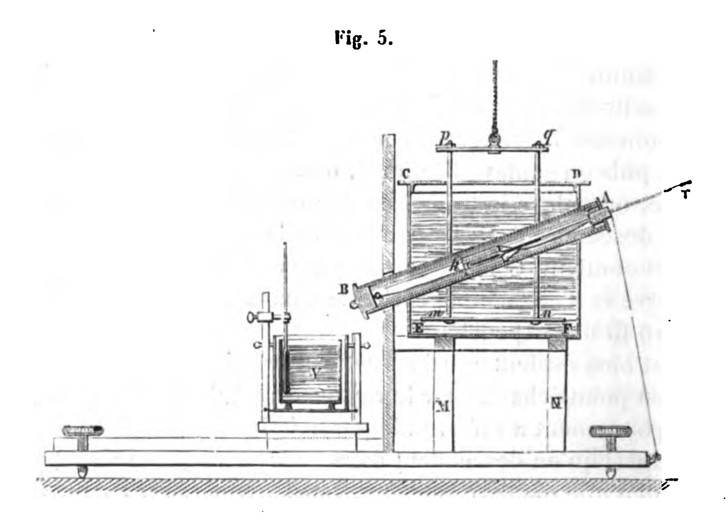
Dans le but de faciliter les recherches pour certaines conditions spéciales, Regnault modifia souvent son appareil primitif. Il lui donna, par exemple, la forme dessinée (*fig.* 5) qui se conçoit sans explication [1]. Cette nouvelle disposition permettait d'échauffer l'étuve à des températures quelconques en plaçant une lampe au-dessous, ou bien de la refroidir par un mélange réfrigérant et quelquefois par de l'acide carbonique solide.

---

[1] Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 270; 1856.

Pour les liquides on se servit d'abord de l'appareil primitif. On les plaçait dans des tubes fermés qu'on chauffait dans l'étuve. Mais, plus récemment, Regnault construisit un nouvel instrument représenté *Pl. I, fig.* 1. Le liquide était échauffé ou refroidi dans un réservoir M au milieu d'une étuve que l'on pouvait remplir d'eau plus ou moins échauffée ou d'un mélange plus ou moins refroidissant. Ce réservoir était prolongé par un tube à robinet B qui sortait de l'étuve à travers un bec garanti

Fig. 5.



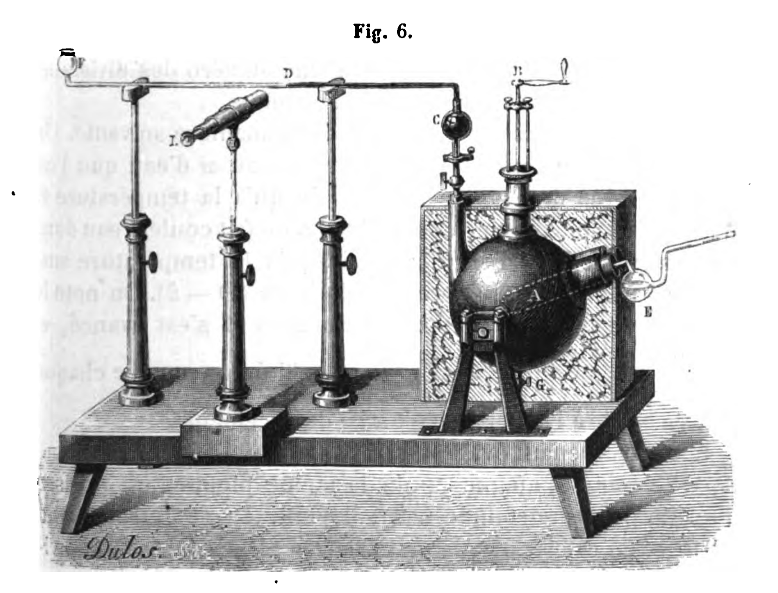
par une cloison et entrait aussitôt dans un calorimètre composé d'un réservoir CD entouré d'eau. Le liquide, refroidi ou réchauffé dans l'étuve, était lancé dans le calorimètre à un moment donné par une pression que l'on exerçait au moyen du tube G et l'on déterminait l'abaissement ou l'échauffement de température qui se produisait dans le calorimètre. Les corrections étaient faites par la méthode précédemment décrite. Cet appareil permet de mesurer les chaleurs spécifiques entre des limites quelconques de température.

Les méthodes et les appareils qu'il nous reste à décrire ne semblent pas présenter, tous à un égal degré, les garanties de précision extrême que nous offre la méthode des mélanges ainsi appliquée. Toutefois, il est indispensable de les connaître,

tant à cause de leur importance historique que des services qu'on peut en attendre dans des cas particuliers, ou quand une exactitude absolue n'est pas de rigueur.

CALORIMÈTRE A MERCURE DE FAVRE ET SILBERMANN. — Favre et Silbermann ont employé une disposition particulière de la méthode des mélanges, qu'ils ont surtout appliquée à l'étude de phénomènes calorifiques exigeant un long temps pour se produire. Leur appareil, nommé par Favre (¹) *thermomètre à calories*, se compose essentiellement (*fig.* 6) d'une sphère en

Fig. 6.



fer ou en verre A, pleine de mercure, qui communique avec un tube étroit CDF et dans laquelle s'enfoncent un ou plusieurs moufles métalliques A, ouverts à l'extérieur. Cet instrument constitue un thermomètre à très gros réservoir et à tige CD très fine. Si, par un moyen quelconque, on y fait pénétrer une

(¹) FAVRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXVI, p. 5; t. XXXVII, p. 416; t. XL, p. 293; 4ᵉ série, t. XXVI, p. 385; t. XXVII, p. 265; t. XXIX, p. 87; 5ᵉ série, t. Iᵉʳ, p. 438; 1852 à 1874.

quantité déterminée de chaleur, le mercure se dilate proportionnellement à cette quantité, le sommet D s'avance dans la tige CD qui est graduée et l'on peut suivre ses mouvements avec une lunette L. On empêche le refroidissement de l'instrument au moyen d'une boîte qui l'enveloppe et qui est remplie de duvet. Cette boîte est figurée en coupe dans la figure.

Avant de faire une expérience, on commence par amener le sommet D à l'origine de la tige en un point marqué zéro. Pour y parvenir, on a disposé au-dessus de l'appareil une deuxième tubulure rodée dans laquelle s'enfonce un piston que l'on fait mouvoir par une vis B. Quand on enfonce ou qu'on soulève ce piston, le mercure est chassé ou rappelé et par conséquent le sommet D peut toujours être amené au zéro des divisions, quelle que soit la température de l'enceinte.

Cela posé, on gradue l'appareil de la manière suivante. On place dans une pipette E un poids connu ϖ d'eau que l'on échauffe avec une lampe à alcool jusqu'à la température Θ d'ébullition; puis retournant la pipette, on fait couler l'eau dans le moufle. Cette eau se refroidit jusqu'à la température ambiante θ et perd un nombre de calories $\varpi(\Theta - \theta)$. On note le nombre de divisions n dont le sommet D s'est avancé, et $\frac{n}{\varpi(\Theta - \theta)}$ exprime le déplacement qu'il éprouve pour chaque calorie cédée à l'appareil. Soit a ce déplacement.

Il est maintenant évident que si, au lieu d'eau, on introduit dans le moufle, au moyen de la même pipette, un poids p d'un liquide quelconque à T°, il perd, en se refroidissant, $pC(T - \theta)$ calories, et s'il fait avancer le mercure de m divisions, il a cédé $\frac{m}{a}$ calories. On a donc

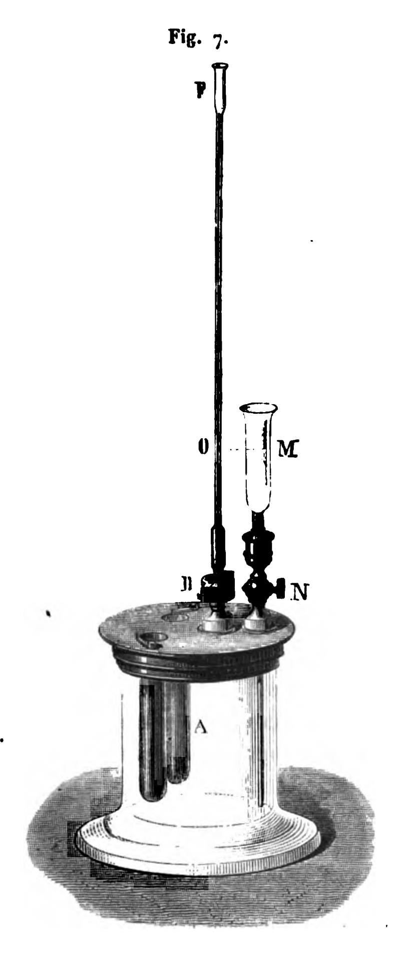
$$pC(T - \theta) = \frac{m}{a},$$

d'où l'on tire la valeur de C.

M. Jamin a modifié comme il suit l'appareil de Favre et Silbermann (*fig.* 7). Le réservoir de mercure est en verre; les moufles sont en A; le tube DF, qui représente la tige du thermomètre, est vertical. On peut l'enlever ou le remettre par un collier à gorge D. Le piston qui servait à ramener le mercure

au zéro est remplacé par un large tube M qui communique avec le réservoir par l'intermédiaire d'un robinet N. Aussitôt qu'on ouvre ce robinet, le mercure prend dans les deux tubes

Fig. 7.



un niveau M qui est sensiblement invariable. Quand on veut remplir l'appareil, on fait le vide par FD et l'on verse le mercure par MN, tout en continuant de faire jouer la machine pneumatique; aussitôt que son niveau apparaît en D, on ferme le robinet N.

Les opérations se font comme avec l'appareil précédent et les mêmes précautions sont prises pour garantir le vase du refroidissement (¹).

MÉTHODE DE LA FUSION DE LA GLACE. — On a souvent opéré des mesures calorimétriques, en déterminant le poids de glace à zéro qui peut être fondu et transformé en eau à zéro, par l'absorption de la quantité de chaleur à mesurer. 1^{gr} de glace absorbe dans ces conditions 80^{cal}; il suffira donc de multiplier par 80 le poids d'eau formé : le résultat sera exprimé en calories.

Cette méthode a été imaginée par Wilcke, mais Black et Irwine (²) sont les premiers qui aient réalisé par son moyen des mesures précises. Black préparait un calorimètre avec un bloc de glace pure et exempte de bulles. Il usait sur un grès jusqu'à la rendre plane une des faces de ce bloc et creusait en son milieu une cavité assez grande pour contenir les corps dont il voulait mesurer la capacité calorifique. Il préparait de même une lame de glace bien plane qui devait servir de couvercle; puis il essuyait avec soin l'intérieur de la cavité ainsi que la surface du couvercle et il plaçait celui-ci sur le bloc. En cet état l'appareil pouvait être abandonné dans l'air sans qu'il se fondît aucune portion de glace dans la cavité ni sous le couvercle, car la chaleur extérieure était arrêtée par les parois. Alors on échauffait jusqu'à T° la substance qu'on voulait étudier, puis, soulevant le couvercle, on la projetait dans la cavité et l'on refermait l'appareil. Au bout de peu de temps, le

---

(¹) Dans ce qui précède, on a supposé la colonne mercurielle immobile, au moment où l'on commence une expérience. En réalité, cette colonne éprouve un déplacement continuel, dont on doit tenir compte dans les expériences de longue durée. A cet effet, on observe les valeurs α et β de ce déplacement cinq minutes avant et après l'expérience, et l'on en conclut le déplacement δ qui se serait produit dans la durée t de l'expérience,

$$\delta = \frac{\alpha + \beta}{5} t.$$

(²) *Voir* FISCHER, *Histoire de la Physique*, t. VII. Les recherches de Wilcke ont été publiées dans les *Mémoires de l'Académie suédoise*, t. XXXIV, p. 93, 1772, et t. II (nouvelle série), p. 49 de la traduction allemande.

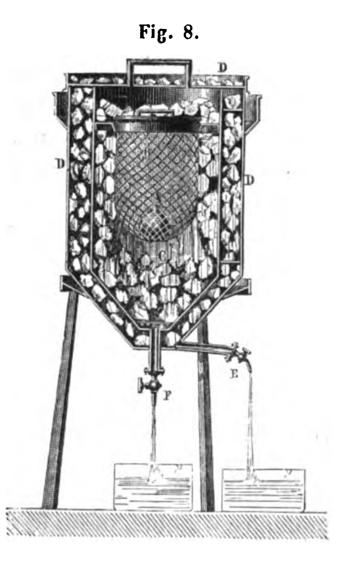
corps était refroidi jusqu'à zéro. Alors on ouvrait le calorimètre, on faisait écouler l'eau de fusion dans un vase taré d'avance et l'on achevait d'essuyer, avec un linge taré aussi, l'intérieur du trou et le dessous du couvercle et, pesant de nouveau le linge et le vase, on obtenait le poids de glace fondue.

Soient P le poids et C la chaleur spécifique du corps étudié. En se refroidissant, il a perdu PCT^{cal}. Soit d'autre part p le poids de glace fondue; elle a absorbé une quantité de chaleur égale à $80p$ et, en égalant la perte au gain, on a

$$PCT = 80p, \quad C = \frac{80p}{PT}.$$

Laplace et Lavoisier adoptèrent la même méthode (¹), mais en remplaçant le bloc de glace par un calorimètre plus complexe (*fig.* 8) qui figure encore dans quelques cabinets de physique. Il comprend une grille en fils métalliques B, qui se ferme par un couvercle et où se place le corps A qu'on étudie. Tout autour et au-dessus de cette grille se trouve de la glace concassée que la chaleur abandonnée par le corps doit fondre et un robinet F est destiné à recueillir l'eau provenant de la fusion. Enfin une troisième enceinte extérieure DDD, qui elle-même est remplie de glace, enveloppe le compartiment moyen C où il empêche la chaleur extérieure de pénétrer. Un deuxième tube E laisse écouler l'eau de fusion provenant de ce manchon DDD. Il est inutile d'insister sur l'imperfection de cet

Fig. 8.

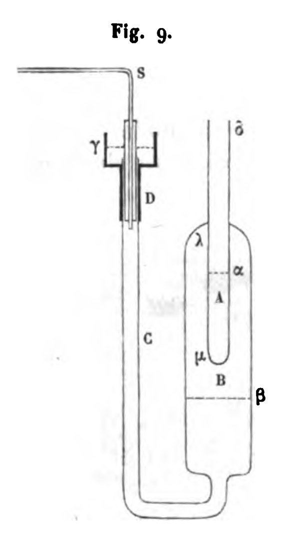


(¹) LAPLACE et LAVOISIER, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1780, et *Œuvres de Lavoisier*, t. II, p. 283.

appareil. Il suffit de remarquer que les fragments de glace retiennent dans leurs interstices une quantité d'eau qu'il est aussi impossible d'évaluer que de compenser, par exemple en saturant d'eau à l'avance la quantité de glace employée.

CALORIMÈTRE DE BUNSEN. — Au lieu de déterminer le poids de l'eau de fusion, M. Bunsen (¹) a eu l'idée de mesurer la diminution de volume résultant du passage de la glace à l'état liquide. L'appareil, en forme de thermomètre (*fig.* 9), contient dans son réservoir B un mélange d'eau et de glace, au-dessus d'une masse de mercure qui occupe le fond du réservoir et le tube coudé CDS. Le corps (²) dont on veut déterminer la chaleur spécifique est introduit à T° dans le tube A en verre mince, lequel contient de l'eau à zéro jusqu'au trait α. La quantité de chaleur dégagée s'évalue en mesurant le retrait de la colonne mercurielle dans le tube S. Tout l'appareil, à l'exception de l'extrémité de la tige, est protégé contre les causes extérieures de refroidissement ou d'échauffement, par un vase rempli de neige à zéro, qui entoure le réservoir B et la partie non capillaire du tube.

Fig. 9.



Pour préparer l'appareil et éviter absolument le dégagement possible d'une bulle d'air dans son intérieur, on procède de la manière suivante : on remplit le réservoir B d'eau bouillie, en opérant à peu près comme si l'on voulait construire un thermomètre à poids, et on le redresse dans la situation indiquée par la figure. Il faut alors verser par le tube ouvert C du mercure bouilli; on le fera pénétrer jusqu'en B, en inclinant le

(¹) BUNSEN, *Annales de Poggendorff*, t. CXLI; analysé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXIII, p. 50; 1871.

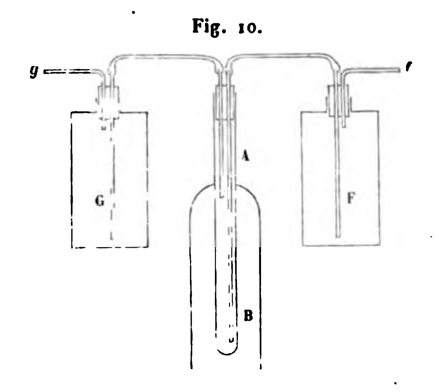
(²) Il aura été chauffé à T° dans une étuve analogue à celle de Regnault.

tube de manière que l'eau passe dans la branche C, d'où elle s'écoule à l'extérieur.

Cela fait, on soutire l'eau qui reste dans la branche C, et l'on achève de dessécher le mercure qui en occupe la partie inférieure (¹); enfin on remplit la branche C avec du mercure que l'on verse par un entonnoir capillaire, de manière à éliminer du tube toute bulle d'air.

Pour opérer la congélation partielle de l'eau autour du tube A, on fait passer dans ce tube un courant d'alcool préalablement refroidi à l'aide de la disposition indiquée par la *fig.* 10.

Fig. 10.



Le phénomène de la surfusion, qui se produit toujours avec l'eau bouillie, retarde beaucoup la formation du manchon de glace; mais, dès que la congélation commence à se produire en un point, elle se propage avec une grande rapidité.

Il ne reste plus qu'à placer l'appareil dans le vase protecteur rempli de neige et à adapter le tube gradué S, que l'on enfoncera plus ou moins, à l'aide d'un long bouchon, dans la garniture γD, de manière à amener l'extrémité de la colonne de mercure à occuper dans le tube une situation convenable, où elle doit demeurer absolument fixe. En ayant soin de renouveler la neige dans le vase, on pourra conserver le manchon de glace pendant des semaines entières; et, comme il suffit d'un

(¹) Pour cela on fait le vide au-dessus du mercure et l'on achève la dessiccation par un courant d'air sec.

poids de glace fondu très minime pour faire parcourir au mercure les 400 divisions du tube capillaire, on pourra, sans renouveler la congélation, effectuer un grand nombre de mesures calorimétriques. A chaque nouvelle expérience il faudra seulement enfoncer un peu plus le bouchon pour ramener le mercure à l'extrémité du tube S.

Pour déterminer la valeur de la calorie en divisions du tube S, on versera dans le tube A un poids connu p d'eau à une température t, et l'on observera le nombre n de divisions dont recule la colonne mercurielle avant de se fixer; une calorie correspond à un déplacement de $\frac{n}{pt}$ divisions. Soient maintenant C la chaleur spécifique, p' le poids, t' la température d'un corps; on l'introduit dans le tube A contenant de l'eau à zéro, et l'on observe que la colonne mercurielle recule de n' divisions valant $\frac{n'}{n} pt$ calories; on aura donc [1]

$$C = \frac{n'}{n} \frac{pt}{p't'}.$$

Ce mode d'emploi de l'appareil, comparable à l'usage de la balance dans les doubles pesées, élimine toute cause d'erreur résultant d'une évaluation inexacte de la chaleur latente de fusion de la glace.

Il n'y a d'autre correction à faire subir aux résultats que celle qui provient d'un mouvement très lent de la colonne mercurielle dans le tube S, mouvement dont l'amplitude ne dépasse pas 2 à 3 divisions par heure; pour éliminer cette cause d'erreur, on observe la position de l'extrémité de la colonne demi-heure avant et demi-heure après l'expérience. Soient p et q le nombre de divisions dont le mercure a reculé par minute dans cet intervalle, θ la durée de l'expérience en minutes : la valeur de la correction est $\frac{1}{2}(p+q)\theta$. La méthode

---

(1) On remarquera que cette méthode est identique à celle qu'ont employée Favre et Silbermann. La forme de l'appareil de Bunsen est aussi très analogue à celle que Favre avait imaginée pour son thermomètre à calories, plus de vingt ans auparavant.

de M. Bunsen paraît aussi irréprochable que la méthode des mélanges elle-même.

MÉTHODES PAR COMPARAISON. — Pour étudier la chaleur spécifique d'un liquide, on peut fournir ou enlever à une masse connue de ce liquide une quantité de chaleur connue, et mesurer la variation de température produite. C'est Black [1] qui a eu le premier l'idée de cette méthode. Il comparait les échauffements produits par une même flamme, brûlant pendant un temps déterminé, au sein d'un calorimètre qui recevait successivement des poids égaux de divers liquides. Cette manière de produire des quantités égales de chaleur manquait évidemment de précision et Black ne tarda pas à l'abandonner; mais M. Thomsen [2] a effectué des mesures plus exactes, en brûlant au sein d'un calorimètre des poids égaux d'hydrogène : il s'arrangeait de façon que la température initiale du liquide expérimenté fût inférieure à la température du milieu ambiant, d'une quantité égale à l'excès de température final. L'hydrogène, brûlant avec une vitesse constante, échauffe le calorimètre proportionnellement au temps et, par suite, toute correction relative au refroidissement disparaît.

M. Marignac [3], M. Hirn [4] introduisent la chaleur dans leurs calorimètres en prenant comme source un gros thermomètre, lequel indique avec beaucoup de précision sa propre température au moment de l'immersion. On supprime la correction relative au refroidissement, en faisant varier la quantité du liquide sur lequel on opère jusqu'à ce que l'échauffement, produit par une quantité fixe de chaleur cédée par le thermomètre, devienne égal à celui d'un poids d'eau connu, placé dans le même calorimètre. Les poids d'eau et de liquide sont alors en raison inverse de leurs chaleurs spécifiques.

---

(1) *Voir* FISCHER, *Histoire de la Physique*, t. VII.

(2) THOMSEN, *Sur la chaleur spécifique des dissolutions aqueuses* (*Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 337, et *Journal de Physique*, 1re série, t. Ier, p. 35; 1872.

(3) MARIGNAC, *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, 1870, et *Journal de Physique*, 1re série, t. Ier, p. 35.

(4) HIRN, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 592; 1870.

Pour introduire simultanément dans deux calorimètres identiques des quantités égales de chaleur, M. Joule (¹) a eu l'idée d'y plonger deux spirales conductrices égales, traversées simultanément par un même courant électrique. Cette méthode a été appliquée depuis par divers expérimentateurs, spécialement par M. Pfaundler (²) et par M. Jamin (³). Voici comment M. Jamin a opéré.

Le calorimètre est un vase cylindrique allongé, en cuivre mince, sur lequel on enroule environ 8^m d'un fil de maillechort recouvert de soie de $0^{mm},2$ de diamètre. Cette spirale commence au fond du vase et s'élève au tiers de sa hauteur; elle est reliée au circuit par des fils de cuivre de grand diamètre. Sa résistance a été mesurée d'avance à toutes les températures de l'expérience. On l'enveloppe d'un léger ruban de soie pour la fixer, de duvet de cygne pour l'isoler, et l'on en enfonce le tout dans une enveloppe extérieure de cuivre mince poli. Quand le calorimètre contiendra un liquide, la chaleur presque tout entière se transmettra à la paroi, puis au liquide; une portion à peine sensible sera transmise au duvet.

Il faut, bien entendu, que le liquide soit continuellement renouvelé au contact de la paroi par une agitation méthodique. A cet effet, on plonge dans le calorimètre une corbeille formée de deux tubes concentriques en toile métallique. Une machine à colonne d'eau l'élève et l'abaisse à intervalles égaux; un thermomètre marquant $\frac{1}{100}$ de degré plonge dans le tube central; il est immobile et on l'observe avec une lunette. Lorsqu'on veut mesurer la chaleur spécifique des solides, on les place dans la corbeille au milieu de l'eau.

L'opération est d'une extrême simplicité. Après avoir versé dans le calorimètre le poids de liquide qu'on veut étudier, et l'avoir agité quelque temps, on observe pendant cinq minutes la marche du thermomètre. Généralement, il est immobile. On

---

(¹) Joule, *Memoirs of Litterary and Philosophical Society of Manchester*, 1846, t. VII, p. 559.

(²) Pfaundler, *Comptes rendus de l'Académie de Vienne*, t. LIX, 1869; traduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXII, p. 48; 1871.

(³) Jamin, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 657; 1870.

fait ensuite passer un courant d'intensité mesurée, pendant une ou deux minutes, jusqu'à produire une élévation de température de 3° ou 4°; on la note, après quoi on suit pendant cinq minutes le refroidissement du thermomètre. On connaît la quantité de chaleur versée; on a mesuré l'effet qu'elle a produit et l'on en déduit la capacité cherchée par l'application des formules ordinaires de la calorimétrie.

On peut supprimer complètement la correction relative à la température, en munissant extérieurement le calorimètre d'une deuxième spirale, vingt fois plus longue par exemple que la première et en plongeant le tout dans un vase qui contient vingt fois plus de liquide que le calorimètre et qui forme enceinte. Le courant passe à la fois dans les deux spirales, y dégage des quantités de chaleur proportionnelles aux masses de liquide et par suite y produit des échauffements égaux. A tout moment le calorimètre et l'enceinte sont en équilibre de température, et le premier, ne gagnant et ne perdant rien par rayonnement, n'est soumis qu'à l'action du courant.

MÉTHODE DE REFROIDISSEMENT. — Au même genre d'expérimentation se rapporte la méthode du refroidissement, employée par Dulong et Petit (1) et, plus tard, par Regnault (2), pour la détermination des chaleurs spécifiques. Elle se fonde sur ce que deux corps de même surface et de même pouvoir émissif, placés à la température t dans une enceinte à la température de zéro, perdront, en un même temps très petit dx, des quantités de chaleur égales, d'où résulteront des abaissements de température dt et dt' en raison inverse de leurs poids et de leurs chaleurs spécifiques.

Au lieu d'observer les abaissements de température infiniment petits produits dans un même temps très court, on peut étendre l'observation à des intervalles de temps finis, et à un même abaissement de température, de 5° par exemple.

(1) DULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. X, p. 395; 1819.

(2) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. IX, p. 327; 1843.

Soit, en effet, $-\frac{dt}{dx}$ la vitesse du refroidissement; on a, pour l'un quelconque des corps que l'on compare,

$$-\frac{dt}{dx}=\frac{1}{PC}\varphi(t), \tag{1}$$

où $\varphi(t)$ est une même fonction inconnue de l'excès t de la température du corps sur la température de l'enceinte. On tire de là

$$dx = -PC\frac{dt}{\varphi(t)},$$

$$x = -PC\int\frac{dt}{\varphi(t)} = PC\,F(t).$$

F est une nouvelle fonction qui, ne dépendant que de φ, sera la même pour tous les corps que nous considérons.

Désignons par x_1 et x_2 les temps que deux corps, placés dans l'enceinte dont la température est égale à zéro, mettent pour se refroidir de t_1 à t_2; on a

$$x_1 = PC\,[F(t_1) - F(t_2)],$$

$$x_1 = P'C'[F(t_1) - F(t_2)]$$

et, par suite,

$$\frac{x_2}{x_1}=\frac{P'C'}{PC}.$$

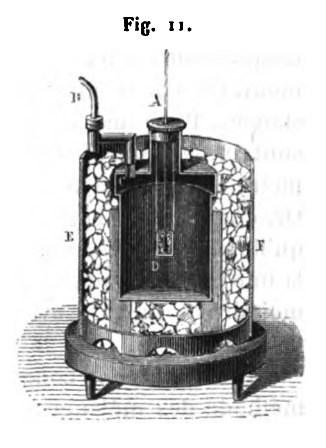
Cette dernière relation permet de calculer C' quand on connaît C.

Voici comment Dulong et Petit ont opéré. Ils employaient un petit vase d'argent très mince D (*fig.* 11), formé de deux cylindres concentriques qui laissaient entre eux un espace annulaire. C'est dans cet espace que l'on plaçait, après l'avoir réduit en poudre, un poids P du corps à étudier. On l'y tassait fortement et l'on fermait le vase par un couvercle d'argent percé d'un trou correspondant au tube central, dans lequel on introduisait un thermomètre. Il est évident que toutes les poudres que l'on placera dans cet appareil auront la même surface S, qui sera celle du vase lui-même.

Ce vase d'argent était poli extérieurement et sa surface con-

servait sensiblement le même état pendant les expériences. L'enceinte était formée par un cylindre métallique garni intérieurement de noir de fumée, dans lequel on faisait le vide par un tube CB et qui était fermé par un couvercle rodé A. Le thermomètre était luté dans ce couvercle, et le vase D y était suspendu par deux fils de soie. Avec ces précautions, le pouvoir émissif demeurait constant.

Fig. 11.



L'enceinte était soutenue par des supports en bois; elle était entourée d'une enveloppe EF remplie de glace pilée qui maintenait la température à zéro. Quand on voulait opérer, on échauffait le vase D jusqu'à 30° ou 40°; on le plaçait dans l'enceinte et, après avoir fait rapidement le vide, on suivait le refroidissement avec un compteur. On mettait les aiguilles en marche quand la température arrivait à $t_1 = 10°$, et on les arrêtait quand elle avait baissé jusqu'à $t_2 = 5°$, ce qui faisait connaître le temps x du refroidissement entre deux excès de température toujours les mêmes.

L'emploi du vase d'argent complique les conditions du refroidissement. Si son poids était nul, ainsi que celui du thermomètre, on aurait pour les deux liquides que l'on compare

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{P'C'}{PC}.$$

Mais ces poids ne peuvent être négligés; comme ils sont très petits par rapport à celui de la substance, il suffit, pour en tenir compte, d'ajouter à PC et à P'C' la somme μ des produits $\varpi\gamma + \varpi'\gamma' + \varpi''\gamma''$, qu'on obtient en multipliant les poids du mercure, du verre du thermomètre et du vase d'argent par leurs chaleurs spécifiques respectives. Désignons cette somme par μ et nous aurons

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{P'C' + \mu}{PC + \mu}$$

La quantité μ devant être la même dans toutes les expériences, on la déterminait une fois pour toutes en plaçant successivement dans l'appareil deux substances dont les poids P, P′ et les capacités C, C′ étaient connues et l'on résolvait l'équation par rapport à μ.

Cette méthode offre l'avantage d'être extrêmement simple; mais elle a l'inconvénient d'être très indirecte; et, comme beaucoup de causes tendent à faire varier le temps du refroidissement, elles peuvent agir très inégalement sur les diverses substances. Pour ne parler que de la plus saillante, les poudres sont en général des corps peu conducteurs et le thermomètre doit être à tout instant plus chaud que l'enveloppe. Or, comme c'est la surface qui rayonne, c'est sa température qu'il faudrait mesurer et non celle des parties centrales. De là une erreur d'autant plus grande que la conductibilité est moindre et qui varie avec la nature des poudres, leur degré de tassement, etc.

En déterminant concurremment par ce procédé et par la méthode des mélanges les chaleurs spécifiques de diverses substances, Regnault s'est convaincu que la méthode du refroidissement ne donne pas des résultats exacts pour les solides. Mais les causes d'imperfection s'amoindrissent au point de devenir négligeables quand on étudie les liquides; car, dans ce cas, les courants intérieurs rétablissent l'uniformité de la température dans toute la masse, à mesure que le refroidissement tend à la détruire. Regnault enfermait les liquides dans un petit vase en verre qui recevait un volume toujours égal de substance et dans lequel plongeait un thermomètre. Le réservoir était placé dans une enceinte à zéro, vide ou pleine d'air et qui était analogue à celle de Dulong et Petit.

THERMOCALORIMÈTRE DE REGNAULT. — Plus récemment, Regnault [1] a indiqué l'usage d'un appareil fondé sur le même principe, mais permettant d'effectuer des déterminations calo-

---

(1) *Voir* sur le thermocalorimètre une courte Note de Regnault, publiée dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 665; 1870. La

rimétriques extrêmement variées et à l'aide de très petites quantités de matière.

Son *thermocalorimètre* est un thermomètre à alcool (*fig.* 12) dont le réservoir creux, fermé par un bouchon à l'émeri, peut recevoir la substance sur laquelle on veut expérimenter et dont la tige, recourbée et terminée par un réservoir plus petit, porte un certain nombre de divisions équidistantes.

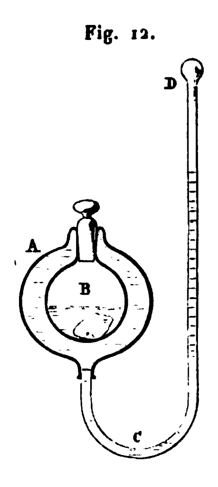


Fig. 12.

L'appareil étant chauffé de manière que l'alcool monte jusque dans le réservoir supérieur, on porte l'appareil dans une enceinte à zéro, qui ne laisse en dehors que la tige et l'on note les temps x, x', x'' que l'alcool met à descendre d'une division n à une autre division n' : 1° quand le réservoir intérieur est vide; 2° quand on y a introduit un poids P' d'eau; 3° un poids P'' d'un liquide dont on veut déterminer la chaleur spécifique C''. On aura, en désignant par K le poids du thermocalorimètre évalué en eau,

$$\frac{x''}{P''C''+K}=\frac{x'}{P'+K}=\frac{x}{K},$$

d'où, éliminant K,

$$C''=\frac{P'}{P''}\frac{x''-x}{x'-x}.$$

Toute détermination nouvelle n'exigera plus que l'observation du temps x''_1 qui doit remplacer x'' dans la formule précédente.

On peut employer cet appareil à la mesure des chaleurs spécifiques des solides. Il suffit de prendre des fragments de ceux-ci dont on déterminera le poids et qu'on introduira dans

description suivante du thermocalorimètre est empruntée aux Notes manuscrites d'un cours fait par M. Bertin aux élèves de deuxième année, à l'École Normale.

l'appareil avec un poids déterminé P′ d'eau, comme l'indique la figure; on aura alors

$$\frac{x''}{P''C'' + P' + K} = \frac{x'}{P' + K} = \frac{x}{K},$$

d'où l'on tirera C″.

On étudierait aussi aisément, avec le même appareil, les phénomènes thermiques accompagnant un phénomène physico-chimique quelconque, tel que dissolution, cristallisation, etc.

CHAPITRE II.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLIDES ET DES LIQUIDES.

Variation de la chaleur spécifique avec la température. — Chaleur spécifique vraie. — Chaleur spécifique de l'eau. — Résultats relatifs aux autres substances. — Influence des changements de densité et d'état physique.

Capacités atomiques des corps. — Loi de Dulong et Petit. — Loi de Neumann. — Relation entre les chaleurs atomiques du composé et de ses éléments.

Nous savons actuellement mesurer la chaleur spécifique d'un corps solide ou liquide. Il nous reste à indiquer les résultats des expériences et à les coordonner. Nous chercherons d'abord si la chaleur spécifique d'un corps est une quantité absolument invariable ou si elle dépend des conditions dans lesquelles se trouve la substance, telles que sa température, son état physique, etc.

VARIATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE AVEC LA TEMPÉRATURE; CHALEUR SPÉCIFIQUE VRAIE. — Nous avons appelé *chaleur spécifique moyenne* d'un corps entre deux températures t et t' le quotient $\frac{Q}{P(t'-t)}$ de la quantité de chaleur $\frac{Q}{P}$ nécessaire pour élever de t° à t'° l'unité de poids de ce corps par la différence $t'-t$ des températures.

Dulong et Petit [1] ont établi les premiers, et l'expérience confirme, qu'en général la chaleur spécifique moyenne augmente quand la limite supérieure t' s'élève. La manière la plus

---

[1] DULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. VII, p. 147; 1818.

simple de résumer les résultats obtenus consiste à former l'expression de la quantité de chaleur Q absorbée par 1^{gr} d'un corps que l'on échauffe de zéro à t^o. Q est une fonction de la variable t, qui se réduit à zéro pour $t = 0$ et que l'on peut développer par la formule de Maclaurin

$$(1) \qquad Q = at + bt^2 + ct^3 + \dots .$$

On devra calculer les coefficients $a, b, c, \dots$ de manière à rapprocher autant que possible la formule des résultats de l'expérience.

Si l'on veut avoir recours à une représentation graphique, on peut figurer les valeurs de Q par les ordonnées d'une courbe OMM' (*fig.* 13), construite en prenant les températures pour abscisses. Puisque $\frac{Q}{t}$ croît avec la température, cette courbe sera convexe par rapport à l'axe des t; et si l'on considère deux points M' et M correspondant aux températures t' et t, la tangente de l'angle M'MA représentera la chaleur spécifique moyenne $\frac{Q'-Q}{t'-t}$, variable avec la différence $t'-t$ des deux températures limites et avec les valeurs absolues de chacune d'elles.

Fig. 13.

Si l'on suppose que le point M' se rapproche indéfiniment de M, la sécante MM' devient tangente au point M, et $\frac{Q'-Q}{t'-t}$ converge vers la limite $\frac{dQ}{dt}$. Cette limite, que nous nommerons la *chaleur spécifique vraie à* t^o, exprime la chaleur qu'absorbe l'unité de poids du corps pour passer de t à $t + 1^o$, si l'on suppose, ce qui est sensiblement vrai, que pour cette variation de température la courbe se confond avec sa tangente.

On a, d'après l'équation (1),

$$(2) \qquad \frac{dQ}{dt} = a + 2bt + 3ct^2 + \dots .$$

Si l'on borne la formule à trois termes, il faudra, pour déterminer les trois coefficients, au moins trois mesures calorimétriques effectuées entre zéro et des températures t, t', t''. Remarquons d'ailleurs qu'après avoir trouvé ces coefficients et les avoir remplacés dans l'équation (1), celle-ci n'exprimera les valeurs de Q qu'entre les limites de température zéro et t'', et que la formule (2) ne pourra servir au calcul de la chaleur spécifique vraie qu'entre les mêmes limites.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'EAU. — Regnault [1] a fait les mesures convenables pour un grand nombre de corps liquides. Celui qu'il importait le plus d'étudier, l'eau, fut l'objet d'expériences spéciales. Sans les décrire complètement, nous nous bornerons à dire que l'eau était contenue dans une chaudière de capacité égale à 300^{lit} environ, dans laquelle on exerçait une pression inférieure ou supérieure à celle de l'atmosphère en la mettant en communication avec un réservoir rempli d'air dilaté ou comprimé. On put ainsi faire bouillir cette eau à des températures constantes, ou très faibles, ou très élevées. Au moment de l'observation, on en faisait passer un poids déterminé dans un calorimètre dont on mesurait le réchauffement. Les expériences furent continuées jusqu'à une température de 230°, et l'on trouva, pour exprimer la chaleur absorbée depuis zéro jusqu'à t, la formule

$$Q = t + 0,00002\,t^2 + 0,0000003\,t^3.$$

Conséquemment, la chaleur spécifique vraie serait

$$\frac{dQ}{dt} = 1 + 0,00004\,t + 0,0000009\,t^2.$$

Ces deux formules donnent les valeurs suivantes à diverses températures :

---

[1] REGNAULT, *Relation des expériences*, t. Ier, p. 729, et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI.

Chaleur spécifique de l'eau.

Thermomètre à air. t	Q.	$\frac{dQ}{dt}$.
°		
0.........	0,000	1,0000
20........	20,010	1,0012
40...... .	40,051	1,0030
60.........	60,137	1,0056
80...... .	80,282	1,0089
100.	100,500	1,0130
120..	120,806	1,0177
140....... ..	141,215	1,0232
160...... ...	161,741	1,0294
180.	182,398	1,0364
200... ...	203,200	1,0440
230.........	234,708	1,0568

Plus tard, MM. Pfaundler et Platter (¹) crurent établir que la chaleur spécifique de l'eau éprouve au voisinage de 4° des perturbations importantes. Presque aussitôt M. Hirn (²), d'une part, MM. Jamin et Amaury (³), de l'autre, montrèrent que la température du maximum de densité de l'eau n'est accompagnée d'aucune variation particulière de la chaleur spécifique, et que celle-ci est représentée, même entre zéro et 10°, par une courbe régulière, analogue à celle que Regnault a tracée pour un intervalle de température beaucoup plus considérable.

MM. Jamin et Amaury ont opéré par la méthode de comparaison électrique qui a été décrite ci-dessus (p. 26*). Ils échauffaient, par le passage d'un courant, 350gr d'eau contenus dans un calorimètre dont le poids, évalué en eau, était de 9gr. On portait d'abord le calorimètre à la température à laquelle on voulait opérer, et on le plaçait dans une enceinte à température égale. On élevait alors, à l'aide du courant, la température du calorimètre et de l'enceinte d'une petite quantité Δt, et l'on

(¹) Pfaundler et Platter, *Ann. de Poggendorff*, t. CXL, p. 575, et t. CXLI, p. 537; 1869-1870.

(²) Hirn, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 592 et 821; 1870.

(³) Jamin et Amaury, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 661; 1870.

mesurait l'intensité du courant, à l'aide d'une boussole des tangentes. Soient r la résistance de la spirale du calorimètre à zéro, α la fraction de sa valeur dont elle varie pour une élévation de température de 1°, K un coefficient particulier à la boussole des tangentes sur laquelle on a mesuré la déviation δ, enfin P le poids de l'eau (et du calorimètre évalué en eau) échauffée, on a

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{K r (1 + \alpha t) \tan^2 \delta}{P \, \Delta t}.$$

Le coefficient K se détermine par une expérience faite à zéro, en remarquant que l'on doit avoir $\left(\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right)_0 = 1$.

Voici les résultats d'une série d'expériences :

Température t.	$\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ observé.	$\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ calculé.
8°,97	1,0022	1,0099
13,39	1,0101	1,0169
17,35	1,0186	1,0194
20,81	1,0184	1,0234
23,77	1,0263	1,0268
26,37	1,0287	1,0299
27,69	1,0314	1,0314
33,55	1,0377	1,0383
40,76	1,0455	1,0469
47,05	1,0569	1,0546
52,50	1,0585	1,0613
57,69	1,0740	1,0677
62,76	1,0782	1,0741
67,35	1,0833	1,0801
71,42	1,0965	1,0853
75,80	1,0916	1,0910

Les nombres de la dernière colonne ont été calculés par la formule

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{1}{1 - 0,00110t} = 1 + 0,00110t + 0,0000012t^2.$$

Comme les expériences se rapportent à des intervalles de

température Δt très petits, on peut, sans inconvénient, passer à la limite et écrire

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{dQ}{dt}.$$

La quantité de chaleur Q nécessaire pour échauffer de zéro à t 1kg d'eau serait dès lors représentée par la formule

$$Q = t\left(1 + \frac{0,00110\,t}{2} + \frac{0,0000012\,t^2}{3}\right).$$

Cette valeur de Q correspond à une variation assez rapide de la chaleur spécifique. Dans toutes les déterminations opérées par la méthode des mélanges, il sera nécessaire de tenir compte de cette variation, dès que la température du calorimètre sera notablement supérieure à zéro. Le calcul ne souffre d'ailleurs aucune difficulté.

RÉSULTATS RELATIFS AUX AUTRES SUBSTANCES. — *Liquides*. — Regnault avait d'abord appliqué la méthode du refroidissement à l'étude de la chaleur spécifique d'un certain nombre de liquides ([1]); mais il a fait des expériences bien plus nombreuses et plus complètes ([2]) avec l'appareil dessiné (*Pl. I, fig.* 1). Il faisait en général au moins trois mesures de $Q' - Q$: 1° entre une température très basse t_1 (— 35° environ) et la température ambiante θ; 2° entre θ et le point t_2 d'ébullition du liquide; 3° entre θ et une température t_3 sensiblement moyenne entre θ et t_2.

Ces expériences servaient à déterminer les coefficients a, b, c de la formule

$$Q = at + bt^2 + ct^3,$$

à l'aide de laquelle on calculait ensuite la chaleur spécifique vraie aux diverses températures. On verra par le tableau suivant que celle-ci augmente rapidement avec t.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 347; 1843.

([2]) *Sur la chaleur spécifique des liquides à diverses températures*, dans la *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 262, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXVI.



Chaleur spécifique des liquides, d'après Regnault.

	ESSENCE de térébenthine.	ALCOOL.	SULFURE de carbone.	ÉTHER.	CHLOROFORME.
	$\log a = \bar{1},6133977$ $\log b = \bar{4},7919279$ $\log c = \bar{6},1229947$	$\log a = \bar{1},7384166$ $\log b = \bar{3},0499296$ $\log c = \bar{6},3436027$	$\log a = \bar{1},3714961$ $\log b = \bar{5},9112397$ "	$\log a = \bar{1},7234538$ $\log b = \bar{4},4711026$ "	$\log a = \bar{1},3661435$ $\log b = \bar{5},7051430$ "
TEMPÉRATURE.	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$	$\frac{dQ}{dt}$
− 30	"	"	0,23034	0,51126	0,22931
− 20	0,38421	0,505315	"	"	"
0	0,41058	0,547541	0,23523	0,52901	0,23235
+ 20	0,43376	0,595062	"	"	"
+ 30	"	"	0,24012	0,54676	0,23539
+ 60	0,47056	0,705987	"	"	0,23843
+ 80	0,484187	0,769381	"	"	"
+120	0,501877	"	"	"	"
+160	0,506823	"	"	"	"

	$\log a$.	$\log b$.
Iodure d'éthyle	$\bar{1},2085549$	$\bar{5},9164183$
Cyanure d'éthyle	$\bar{1},7063600$	$\bar{3},1032095$
Acétate d'éthyle	$\bar{1},7221498$	$\bar{4},7186791$
Liqueur des Hollandais	$\bar{1},4656676$	$\bar{4},3420165$
Chlorure de carbone C^2Cl^4	$\bar{1},2966106$	$\bar{5},9570618$
Pétrolène	$\bar{1},6203828$	$\bar{4},6529106$
Acétone	$\bar{1},7045201$	$\bar{4},5982214$

Ajoutons que M. Hirn (¹) a étudié les chaleurs spécifiques de divers liquides : l'alcool, l'éther, le chlorure et le sulfure de

(¹) Hirn, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. X, p. 63; 1867.

carbone, l'essence de térébenthine à des températures supérieures à celles de leur ébullition. L'alcool, dont la chaleur spécifique croît très vite avec la température, posséderait à 160°, d'après M. Hirn, une chaleur spécifique vraie égale à 1,11389, c'est-à-dire supérieure à celle de l'eau à 100°. Ces questions difficiles appellent évidemment de nouvelles recherches.

Solides. — La variation de la chaleur spécifique des solides avec la température a d'abord été étudiée par Dulong et Petit ([1]). Les tableaux suivants résument leurs expériences :

Chaleur spécifique moyenne d'après Dulong et Petit.

	De 0 à 100°.	De 0 à 300°.
Fer	0,1088	0,1218
Mercure	0,0330	0,0350
Zinc	0,0927	0,1015
Antimoine	0,0507	0,0549
Argent	0,0557	0,0611
Cuivre	0,0949	0,1013
Verre	0,1770	0,1900

Plomb	de — 77°,35 à + 10°	0,03065
	de + 10,00 à + 100	0,0313
Phosphore	de — 77,55 à + 10	0,1740
	de — 21,00 à + 10	0,1788
	de — 10,00 à + 30	0,1887

Les recherches publiées depuis Dulong et Petit au sujet des solides sont moins nombreuses et moins complètes que celles que nous avons eu à signaler pour les liquides. Citons toutefois les nombres obtenus par Bède ([2]), par Byström ([3]), sur la variation de la chaleur spécifique du fer, du cuivre, de l'étain, du plomb, du zinc, de la fonte, de l'acier, de l'argent et du platine. Tous ces corps, entre zéro et 300°, ont montré une augmentation notable de leur chaleur spécifique.

([1]) Dulong et Petit, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 147, et t. X, p. 395; 1818-1819.

([2]) Bède, *Mémoires couronnés de l'Académie de Bruxelles*, t. XXVII.

([3]) Bystrom, *Berliner Berichte über die Fortschritte der Physik*, für 1860.

M. Violle ([1]) a étudié les chaleurs spécifiques du platine et de divers autres metaux peu fusibles, depuis la température ordinaire jusqu'à des températures extrêmement élevées. Les résultats qu'il a obtenus sont représentés par les formules suivantes :

		$\frac{dQ}{dt}$
Platine,	de 0° à 1200°.......	$0,0317 + 0,000012\,t$
Palladium,	de 0° à 1300°.......	$0,0582 + 0,000020\,t$
Iridium,	de 0° à 1400°.......	$0,0317 + 0,00012\,t$

D'après le même savant, l'or présente une chaleur spécifique moyenne variant à peine jusqu'à 600° et sensiblement égale à 0,0324; mais cette chaleur spécifique varie sensiblement à mesure qu'on s'approche du point de fusion; elle atteint 0,0345 à 900° et 0,0352 à 1020°.

Les résultats obtenus par M. F. Weber ([2]), relativement à la chaleur spécifique du carbone, du bore et du silicium, sont particulièrement dignes de fixer notre attention, à cause de l'importance théorique qui s'y attache et que nous expliquerons bientôt. Le diamant et les autres variétés de carbone ont, à la température ordinaire, des chaleurs spécifiques assez faibles, mais leur capacité calorifique croît rapidement par l'élévation de la température, comme on le voit par le tableau suivant, relatif au diamant :

Température t.	Chaleur spécifique moyenne de zéro à t.	Chaleur spécifique vraie à t.
0..............	0,0947	0,0947
50..............	0,1159	0,1435
100..............	0,1432	0,1905
200..............	0,1883	0,2791

La chaleur spécifique vraie est représentée dans ces limites par la formule empirique

$$\frac{dQ}{dt} = 0,0947 + 0,000984\,t - 0,00000036\,t^2.$$

([1]) Violle, *Journal de Physique*, 1re série, t. VII, p. 69, et t. IX, p. 8; 1878-1880.

([2]) F. Weber, *Annales de Poggendorff*, t. CLIV, p. 367 et 553 (voir *Journal de Physique*, 1re série, t. Ier, p. 400, et t. V, p. 229; 1872 et 1876).

De zéro à 200° les recherches ont été effectuées à l'aide du calorimètre de glace de Bunsen; mais, pour des températures plus hautes, on a employé le calorimètre à eau, et les déterminations sont un peu incertaines ([1]); la chaleur spécifique vraie a paru constante à partir de 600°; sa valeur à 985° est 0,4589; à — 50° elle serait seulement 0,0635. Elle varie donc du simple au septuple dans l'intervalle accessible à l'expérience.

Le bore a fourni des résultats analogues. Quant au silicium, sa chaleur spécifique devient invariable à partir de 200°.

INFLUENCE DES CHANGEMENTS DE DENSITÉ ET D'ÉTAT PHYSIQUE. — Il n'y a point à s'occuper de cette question pour les liquides, puisque leur densité est sensiblement invariable; mais il faut l'étudier pour les solides. En général, la chaleur spécifique des solides diminue quand leur densité augmente; mais les variations qu'elle éprouve sont le plus souvent négligeables : par exemple, elle demeure la même pour l'acier et le métal des cymbales, ductiles ou écrouis, pour le plomb et l'étain comprimés ou non au balancier, pour les larmes bataviques trempées ou recuites.

Mais, à côté de ces exemples où la capacité calorifique varie peu, il en est d'autres où elle change beaucoup. Elle est 0,9501 pour le cuivre recuit et 0,9360 pour le cuivre écroui, et les différences sont bien plus importantes en général pour les corps susceptibles de se présenter sous plusieurs états physiques distincts. La chaleur spécifique est, il est vrai, la même pour le sélénium vitreux et amorphe. Mais le carbonate de chaux a pour chaleur spécifique 0,2085 à l'état d'aragonite ou de spath, 0,2148 à l'état de craie et 0,2158 à l'état de marbre. On a de même, d'après Regnault, pour les chaleurs spécifiques du soufre sous divers états :

([1]) Pour déterminer la température, l'auteur chauffait côte à côte, avec le tube contenant le diamant, un deuxième tube identique contenant un poids connu de platine; les deux tubes étaient plongés en même temps dans l'eau du calorimètre. On admettait comme exacte la formule donnée par Pouillet pour représenter la quantité de chaleur nécessaire pour porter à t° 1gr de platine.

Soufre naturel cristallisé	0,1776
Soufre fondu depuis deux ans	0,1764
Soufre fondu depuis deux mois	0,1803
Soufre fondu récemment	0,1844

En ce qui concerne le charbon, toutes les variétés opaques ont, d'après les recherches de M. F. Weber, la même chaleur spécifique de degré en degré. Si l'on avait précédemment attribué une plus grande capacité au charbon poreux qu'au charbon compact, cela tient à ce que le charbon poreux dégage de la chaleur en s'imbibant d'eau : il faut l'enfermer dans une ampoule de verre et il présente alors la même capacité calorifique que le graphite, par exemple. Regnault a trouvé pour les diverses variétés de charbon compact, aux températures ordinaires, des valeurs presque identiques :

Coke de houille	0,20085
Graphite	0,20187
Charbon de cornue	0,20360

Ces valeurs croissent avec la température, et au rouge, où le diamant ne se distingue plus du carbone amorphe par ses propriétés optiques, M. Weber affirme que toutes les variétés de carbone ont la même chaleur spécifique.

Ce dernier résultat, toujours d'après M. Weber, s'étendrait probablement à tous les corps polymorphes.

D'après ce qui précède, on prévoit bien que la capacité calorifique des corps doit changer quand ils passent de l'état solide à l'état liquide ou à l'état gazeux, puisqu'ils ne peuvent affecter ces trois états qu'en prenant des densités, des constitutions moléculaires et des températures très différentes. En général, la chaleur spécifique à l'état solide est beaucoup plus faible qu'à l'état liquide; et, quand le corps devient gazeux, il prend de nouveau une capacité plus faible, comparable et parfois presque identique à celle qu'il possédait à l'état solide. Voici un tableau qui justifie cette conclusion :

	Chaleur spécifique moyenne à l'état solide.	liquide.	gazeux.
Brome	0,08432	0,107	0,05552
Eau	0,474	1,000	0,477
	0,504	»	»
Mercure	0,03136	0,03332	»
Phosphore	0,1740	0,2405	»
	0,1887	»	»
Étain	0,05623	0,0637	»
Bismuth	0,0308	0,0363	»
Plomb	0,0314	0,0402	»
Azotate de soude	0,2782	0,413	»
Azotate de potasse	0,23875	0,3318	»

On le voit, nos connaissances sur les lois d'après lesquelles varie la chaleur spécifique d'un corps sous les divers états qu'il peut nous présenter sont encore très restreintes. Nous ne possédons pas d'expériences sur la variation de cet élément avec la pression, et nous ne connaissons que d'une manière imparfaite, et pour un petit nombre de substances, la variation qu'il éprouve par l'élévation de la température. Il est à désirer que l'on réalise de nouvelles et nombreuses déterminations, dont quelques-unes présentent malheureusement les plus graves difficultés pratiques.

LOIS DES CAPACITÉS ATOMIQUES.

Puisque les capacités calorifiques changent et que la composition chimique ne varie pas avec l'état physique des corps, il peut paraître superflu de chercher s'il existe une relation générale entre ces capacités et le poids des atomes : c'est cependant ce que nous allons faire, mais avec cette restriction essentielle de considérer les substances dans l'état où elles possèdent les chaleurs spécifiques les moins variables possible; or ce n'est point quand elles sont liquides ni quand, étant solides ou gazeuses, elles s'approchent de leur terme de fusion ou de liquéfaction. Nous les considérerons, pour le moment, à l'état solide et à une température telle que la variation de la chaleur spécifique soit la plus petite possible pour une élévation notable de la température.

LOI DE DULONG ET PETIT. — Dulong et Petit ([1]) ont énoncé la loi suivante : *Le produit* AC *de la chaleur spécifique* C *par le poids atomique* A *d'un corps simple quelconque est un nombre constant.*

Si l'on admet que les poids dits *atomiques* des corps simples représentent effectivement le poids d'un nombre égal d'atomes de ces corps, le produit du poids atomique par la chaleur spécifique exprime la *chaleur spécifique atomique* ou *moléculaire,* c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour échauffer de 1° le même nombre d'atomes de tous les corps simples. La loi précédente peut donc se traduire par l'énoncé suivant qui en fait comprendre toute l'importance : *Il faut une même quantité de chaleur pour échauffer également un atome de tous les corps simples.*

Les expériences de Dulong et Petit étaient trop peu nombreuses pour démontrer cette loi; celles de Regnault ([2]), qui furent exécutées sur une échelle beaucoup plus étendue, ont fait voir qu'elle s'applique à tous les corps simples. Voici les résultats. Les poids atomiques A sont ceux que l'on obtient en faisant celui de l'oxygène égal à 100 ([3]).

	C.	A.	AC.
Potassium............ ..	0,16956	245,00	41,642
Sodium................	0,2934	143,60	42,175
Fer.........	0,11379	339,21	38,597
Zinc..................	0,09555	403,23	38,526
Cuivre................	0,09515	395,70	37,809
Cadmium..........	0,05669	696,77	39,502
Osmium............. ..	0,03063	1244,20	38,149
Argent................	0,05701	675,80	38,527

([1]) Dulong et Petit, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. X, p. 403; 1819.

([2]) Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXIII, p. 5, et 3e série, t. XXVI, p. 261 et 268; t. XLVI, p. 257; t. LXIII, p. 5; t. LXVII, p. 427; 1840-1863.

([3]) Si l'on rapporte les poids atomiques à celui de l'hydrogène pris pour unité, ce que l'on fait communément aujourd'hui, la valeur du produit constant a pour valeur moyenne 6,38 et oscille de 5,87 (aluminium) à 6,87 (iode). Nous avons préféré conserver les nombres A tels qu'ils sont écrits dans les Mémoires originaux de Regnault, d'où notre tableau est extrait.

	C.	A.	AC.
Arsenic	0,08140	470,04	38,201
Plomb	0,03140	1294,50	40,647
Antimoine	0,05077	806,45	40,944
Etain	0,05623	735,29	41,345
Nickel	0,1086	369,68	40,160
Uranium	0,06190	677,84	41,960
Cobalt	0,10694	368,99	39,468
Mercure liquide	0,03332	1265,82	42,149
Platine	0,03243	1233,50	39,993
Palladium	0,05927	665,90	39,468
Iridium fondu	0,03259	1233,50	40,190
Or	0,03244	1243,01	40,328
Soufre	0,20259	201,17	40,754
Sélénium	0,0837	494,58	41,403
Tellure	0,05155	801,76	41,549
Iode	0,05412	789,75	42,703
Brome solide	0,08432	489,10	41,200
Phosphore	0,1887	196,14	37,024
Charbon (1)	0,4589	76,44	35,078
Aluminium	0,2181	170,98	37,290
Manganèse	0,1217	325,00	39,550
Tungstène	0,03342	1150,00	38,430
Moyenne			40,165

On voit par ce tableau que les produits de la chaleur spécifique par le poids atomique de tous les corps simples sont, à une exception près, compris entre 37 et 42 et, bien qu'ils ne soient pas identiques, ils sont trop rapprochés les uns des autres pour qu'on puisse attribuer au hasard une pareille coïncidence. Il y a donc lieu d'admettre l'existence de la loi. On concevra aisément que l'on ne pouvait espérer un accord plus satisfaisant, si d'une part on considère qu'il est difficile de préparer des corps purs, et si l'on se rappelle surtout que la chaleur spécifique moyenne des substances change avec leur état moléculaire et avec les limites de température entre lesquelles on la détermine. Pour qu'une relation mathématiquement exacte

(1) La chaleur spécifique indiquée est celle donnée pour le charbon à 90° par M. Weber.

pût être constatée entre les poids atomiques, qui sont immuables, et les capacités qui sont soumises à des causes de variation si nombreuses, il faudrait évidemment qu'on pût amener toutes les substances à un état physique identique; mais cela est absolument impossible. On approche de cet état en les prenant solides et assez loin de leur point de fusion pour que les capacités moyennes soient à peu près constantes; mais on n'évite point les perturbations qui viennent de l'état moléculaire : par exemple, le soufre ne satisfait à la loi précédente que lorsqu'il a été récemment fondu, et le charbon qu'à très haute température.

Outre cela la loi n'est satisfaite que par les poids atomiques, non par les équivalents des corps simples (1). Le carbone, le bore et le silicium, qui faisaient exception à cette loi, y sont rentrés depuis les recherches de F. Weber sur la chaleur spécifique de ces corps à haute température, et l'on peut dire désormais que la loi de Dulong et Petit est générale, et doit être admise, en attribuant les divergences aux perturbations qui affectent les chaleurs spécifiques.

LOI DE NEUMANN. — En étudiant des sulfates RO, SO^3, M. Neumann (2) trouva que les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques de ces composés demeurent constants quand on remplace une base par une autre. Il montra de même que la chaleur atomique est constante pour les carbonates RO, CO^2, mais qu'elle a des valeurs différentes pour les sels formés avec des acides différents. Cette étude fut reprise et cette loi fut généralisée par Regnault (3).

Il examina d'abord des alliages métalliques formés directement en proportions atomiques. Si nous désignons par A, A', A'',... les poids atomiques des métaux qui constituent l'alliage considéré, par n, n', n'',... les nombres d'atomes

(1) Pour les métaux alcalins, l'argent, le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, le phosphore, le brome et l'iode, le poids atomique et l'équivalent sont égaux; pour les autres corps simples du tableau, ainsi que pour l'oxygène, le poids atomique est double de l'équivalent.

(2) NEUMANN, *Annales de Poggendorff*, t. XXIII, p. 1; 1830.

(3) REGNAULT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. Ier, p. 129; 1840.

combinés, $nA + n'A' + n''A'' + \ldots$ sera la formule chimique du composé, et $\frac{nA + n'A' + n''A'' + \ldots}{n + n' + n'' + \ldots}$ sera ce que nous nommerons son *poids atomique moyen*. Regnault trouva que le produit de ce poids atomique par la chaleur spécifique est approximativement égal à 40 comme pour les corps simples. Toutefois cette loi ne se justifie que si les alliages observés sont loin de leur point de fusion : elle ne se maintient pas quand ils commencent à se ramollir entre les températures où on les porte pour déterminer leurs capacités (1). Cela était évident, puisqu'en éprouvant une fusion partielle ils absorbent de la chaleur latente.

	Alliages.	
	C	AC
$PbSn$	0,04073	41.34
$PbSn^2$	0,04506	41,53
$PbSb$	0,03880	40,76
$BiSn^2$	0,04504	42,05
$BiSn^2Sb$	0,04621	41,67
$BiSn^2SbZn^2$	0,05657	41,61

Regnault examina ensuite des substances très diverses, classées en groupe de même formule chimique : par exemple, des oxydes, des sulfures, des chlorures, des bromures ou des iodures et enfin des sels. Avant de discuter les résultats, nous allons les résumer dans les tableaux suivants :

(1) Par exemple, pour les amalgames et pour les alliages fusibles de bismuth, d'étain et de plomb, tels que Bi^2Sn^2Pb. Le produit AC devient alors beaucoup trop fort. L'amalgame HgSn a donné AC = 72,97.

Capacités atomiques des corps composés.

SUBSTANCES.	CHALEUR spécifique C.	POIDS atomique A.	PRODUIT AC.
Oxydes, RO.			
Protoxyde de plomb fondu........	0,05089	1394,5	70,94
Oxyde de mercure...............	0,05179	1365,8	70,74
Protoxyde de manganèse..........	0,15701	445,9	70,01
Oxyde de cuivre	0,14201	495,7	70,39
Oxyde de nickel	0,15885	469,6	74,60
Magnésie.....	0,24394	258,4	63,03
Oxyde de zinc..................	0,12480	503,2	62,77
		Moyenne..........	71,78
Sulfures, RS.			
Protosulfure de fer	0,13570	540,3	73,33
Sulfure de nickel	0,12813	570,8	73,15
Sulfure de cobalt................	0,12512	570,0	71,34
Sulfure de zinc..................	0,12303	604,4	74,35
Sulfure de plomb................	0,05086	1495,6	76,00
Sulfure de mercure	0,05117	1467,0	75,06
Sulfure d'étain	0,08365	936,5	78,24
		Moyenne..........	74,49
Oxydes, R^2O^3.			
Fer oligiste......................	0,16695	978,4	163,35
Colcothar calciné	0,16814	978,4	164,44
Acide arsénieux..................	0,12786	1240,1	158,56
Oxyde de chrome................	0,17960	1003,9	180,01
Oxyde de bismuth	0,06058	2960,7	179,22
Oxyde d'antimoine...............	0,09009	1912,9	172,34
		Moyenne..........	169,65
Sulfures, R^2S^3.			
Sulfure d'antimoine.............	0,08403	2216,4	186,21
Sulfure de bismuth..............	0,06002	3264,2	195,90
		Moyenne..........	191,06

SUBSTANCES.	CHALEUR spécifique C.	POIDS atomique A.	PRODUIT AC.
Oxydes, RO^2.			
Acide stannique	0,09326	935,3	87,23
Acide titanique	0,17164	503,7	86,45
Acide titanique (rutile)	0,17032	503,7	85,79
		Moyenne	86,49
Sulfures, RS^2.			
Pyrite	0,13009	741,6	96,45
Bisulfure d'étain	0,11932	1137,7	135,66
Sulfure de molybdène	0,12334	1001,0	123,46
		Moyenne	118,52
Chlorures, R^2Cl^2.			
Chlorure de sodium	0,21401	733,0	156,97
Chlorure de potassium	0,17295	932,5	161,19
Chlorure de mercure	0,05205	2974,2	154,80
Chlorure de mercure	0,13827	1234,0	156,83
Chlorure d'argent	0,09109	1794,2	163,42
		Moyenne	158,64
Bromures, R^2Br^2.			
Bromure de potassium	0,11322	1468,2	166,21
Bromure d'argent	0,07371	2230,0	173,31
Bromure de sodium	0,13842	1269,2	175,65
		Moyenne	171,75
Iodures, R^2I^2.			
Iodure de potassium	0,08191	2068,2	169,38
Iodure de sodium	0,08684	1869,2	162,30
Iodure de mercure	0,03949	4109,3	162,34
Iodure d'argent	0,06159	2929,9	180,45
Iodure de cuivre	0,06869	2369,7	162,81
		Moyenne	167,45

SUBSTANCES.	CHALEUR spécifique C.	POIDS atomique A.	PRODUIT AC.
Chlorures, RCl^2.			
Chlorure de baryum	0,08957	1299,5	116,44
Chlorure de strontium	0,11990	989,9	118,70
Chlorure de calcium	0,16420	698,6	114,72
Chlorure de magnésium	0,19460	601,0	118,54
Chlorure de plomb	0,06641	1737,1	115,35
		Moyenne	116,75
Bromures, RBr^2.			
Bromure de plomb	0,05326	2272,8	121,00
		Moyenne	121,00
Iodures, RI^2.			
Iodure de plomb	0,04267	2872,8	122,54
Iodure de mercure	0,04197	2844,1	119,36
		Moyenne	120,95

SELS.	C	AC
$Az^2O^5K^2O$	0,23875	302,49
$Az^2O^5Na^2O$	0,27821	297,13
$Az^2O^5Ag^2O$	0,14352	305,55
SO^3K^2O	0,19010	207,40
SO^3Na^2O	0,23115	206,21
SO^3BaO	0,11285	164,54
SO^3SrO	0,14279	164,01
SO^3PbO	0,08723	165,39
SO^3CaO	0,19656	168,49
SO^3MgO	0,22159	168,30
$P^2O^5 2K^2O$	0,19102	395,79
$P^2O^5 2Na^2O$	0,22833	382,22
CO^2CaO (spath d'Islande)	0,20858	131,61
CO^2BaO	0,11038	135,99
CO^2SrO	0,14483	133,58

Si l'on considère en particulier chacun des groupes de corps contenus dans ces tableaux, on trouve que, *pour tous les composés binaires de même formule, constitués par le même métalloïde uni à des métaux différents, ou pour tous les sels qui ne diffèrent que par le métal, le produit du poids atomique total par la capacité calorifique est constant*. Mais le produit du poids atomique moyen par cette même capacité n'est plus égal à 40, comme cela avait lieu pour les corps simples ou pour les alliages.

En second lieu, si l'on compare les composés binaires de même formule, par exemple les oxydes et les sulfures RO et RS, R^2O^3 et R^2S^3, RO^2 et RS^2, ou bien les chlorures, bromures et iodures de même composition, on voit que les produits correspondants, bien que différant entre eux, ne sont point très éloignés les uns des autres. On trouve en résumé :

RO.......	71,18	R^2O^3.....	169,65	RO^2.......	86,49
RS........	74,49	R^2S^3.....	191,06	RS^2.......	118,52
R^2Cl^2.....	158,64	RCl^2.....	116,75		
R^2Br^2.....	171,75	RBr^2.....	121,00		
R^2I^2......	167,45	RI^2......	120,95		

On peut conséquemment admettre que, *pour tous les composés de même formule et de constitution chimique semblable, le produit du poids atomique total par la chaleur spécifique est le même*. Cette loi, qui comprend la précédente, est évidemment moins exacte.

RELATION ENTRE LES CHALEURS ATOMIQUES DU COMPOSÉ ET DE SES ÉLÉMENTS. — M. Wœstyn [1] a fait une hypothèse très simple pour déduire la chaleur spécifique d'un composé de celle de ses éléments : elle consiste à admettre que les corps simples exigent la même quantité de chaleur pour s'échauffer également, soit quand ils sont libres, soit quand ils sont engagés dans une combinaison quelconque.

Si nous désignons par A, a, a', a'', ... les poids atomiques

(1) WOESTYN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 295; 1847.

d'un composé et de ses éléments, et par $m, m', m'', \ldots$ les nombres d'atomes élémentaires qui entrent dans la combinaison, la formule chimique sera

$$A = ma + m'a' + m''a'' + \ldots,$$

et si, l'hypothèse de M. Wœstyn est fondée, on devra avoir, en désignant par C, c, c', c'' les chaleurs spécifiques du composé et de ses éléments,

$$AC = mac + m'a'c' + m''a''c'' + \ldots.$$

Cette relation est en effet justifiée par les expériences de Regnault. Elle l'est d'abord par les alliages, car chacun des métaux qui les composent ayant des chaleurs atomiques ac, $a'c'$, $a''c''$, ..., sensiblement égales entre elles et à 40, la formule devient

$$\frac{AC}{m + m' + m'' + \ldots} = 40,$$

ce qui est précisément la loi énoncée par Regnault. En second lieu, M. Wœstyn trouve une autre vérification de son hypothèse en calculant la capacité atomique des sulfures, des bromures et des iodures : le résultat de ce calcul est conforme à l'expérience.

Ainsi justifiée, l'hypothèse précédente permet de calculer la capacité atomique d'un corps simple solide quand elle n'est pas connue, par exemple celle de l'oxygène. Il suffit de considérer une combinaison R^mO^n et de mesurer les capacités C du composé et c_1 du radical R. En désignant par x celle de l'oxygène, on a

$$(R^mO^n)C = mRc_1 + nOx,$$

et l'on peut calculer Ox. C'est de cette manière que l'on a déduit les capacités atomiques de l'oxygène et du chlore dans le tableau suivant :

OXYGÈNE.		CHLORE.	
composé.	produit O.r.	composé.	produit Cl.y.
PhO	30,293	$AgCl^2$	43,188
HgO	27,661	Cu^2Cl^2	40,566
F^2O^3	28,71	Sn^2Cl^2	39,122
Sb^2O^4	30,15	$ZnCl^2$	38,342
Pb^2O^3	28,90	$HgCl^2$	37,765
Bi^2O^3	29,72	$PbCl^2$	37,351
Sb^2O^3	30,15	Sn^2Cl^2	39,012
$2FeO\,Fe^2O^3$	30,52	Moyenne	39,335
Moyenne	29,513		

Il est remarquable de voir que les capacités atomiques de l'oxygène et du chlore ainsi calculées sont constantes; de plus, la seconde est sensiblement égale à celle de tous les autres corps simples, mais la première en diffère notablement. D'ailleurs, il est difficile de voir dans la loi de Wœstyn autre chose qu'une loi empirique.

Toutefois, nous ne pouvons nous dispenser de mentionner d'autres recherches entreprises dans le même ordre d'idées, notamment celles de H. Kopp (1), qui a publié de nombreuses déterminations relatives à la chaleur spécifique des corps pris à l'état solide. Kopp pense que, contrairement à la loi de Dulong et Petit, le produit AC de la chaleur spécifique à l'état solide par le poids atomique n'est pas rigoureusement constant, mais possède des valeurs variables d'un corps simple à un autre : cette capacité calorifique se conserverait sans variation dans les combinaisons. Kopp a vérifié notamment le fait curieux, annoncé par Garnier (2), que la chaleur spécifique de l'eau solide, déduite de la mesure de la chaleur spécifique de nombreux sels hydratés, est identique à celle de la glace.

(1) H. Kopp, *Annales de Liebig*, Supplementband III, p. 1 et 289.

(2) Garnier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXV, p. 278; 1854.

En ce qui concerne les substances organiques, les mesures de chaleur spécifique sont encore relativement peu nombreuses. D'après M. Berthelot ([1]), elles permettent cependant de formuler les conclusions suivantes :

Les composés organiques isomères ont des chaleurs spécifiques moléculaires très voisines.

Les composés polymères, pris sous le même poids, ont des chaleurs spécifiques voisines, c'est-à dire à peu de chose près multiples les unes des autres, sous les poids moléculaires.

La chaleur spécifique moléculaire des corps homologues pris à l'état liquide croît avec le poids moléculaire ([2]).

Les dérivés formés en vertu de substitutions analogues (éthers chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques par exemple) ont des chaleurs spécifiques moléculaires voisines.

La chaleur spécifique moléculaire d'un éther ou d'un corps analogue diffère peu de la somme des chaleurs spécifiques moléculaires de l'acide et de l'alcool générateur, diminuée de celle de l'eau éliminée.

([1]) Berthelot, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie* t. Ier, p. 465; Paris, 1879.

([2]) L'accroissement est à peu près de 7 unités pour chaque différence de C^2H^2, quand l'on prend pour unité de poids atomique celui de l'hydrogène; mais cette valeur est loin d'être constante.



CHAPITRE III.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ.

Chaleur spécifique des gaz sous pression constante. — Expériences de Delaroche et Bérard. — Méthode des températures stationnaires. — Méthode des températures variables. — Chaleurs spécifiques rapportées à l'eau. — Résultats. — Expériences de Regnault : 1° Courant de gaz ; 2° Échauffement du gaz ; 3° Calorimètre. — Mode d'expérimentation. — Résultats. — Influence de la pression et de la température.

Chaleur spécifique des gaz sous volume constant. — Rapport des deux chaleurs spécifiques. — Expériences de Clément et Desormes. — Expériences de M. Jamin. — Mesure de la chaleur spécifique des gaz à très haute température. — Lois des capacités calorifiques des gaz.

Le volume d'un gaz peut varier par suite de la variation de sa force élastique ou de sa température. Réciproquement, quand on échauffe un gaz, il peut se dilater librement sans changer de pression, ou conserver son volume en acquérant une pression de plus en plus considérable. Rien ne prouve *a priori* que ces deux modes d'échauffement correspondent à des absorptions de chaleur égales, et il y a lieu de déterminer séparément, et par la voie de l'expérience, la chaleur spécifique des gaz *sous pression constante* C, et leur chaleur spécifique à volume constant *c*.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ SOUS PRESSION CONSTANTE.

Pour mesurer la chaleur spécifique à pression constante, on a suivi la méthode générale des mélanges ; mais elle présente ici de bien plus grandes difficultés que précédemment ; car, la densité des gaz étant très faible, il faut faire passer ces corps pendant longtemps dans le calorimètre avant d'obtenir un ré-

chauffement notable. Pendant ce temps, toutes les causes perturbatrices exercent leur influence, et, comme elles sont sensiblement égales ou même supérieures à l'action réchauffante du gaz, il faut déduire la capacité de celui-ci d'un effet très complexe dans lequel elle n'entre que pour une faible part. Nécessairement, toutes les erreurs de la détermination se reportent sur le résultat que l'on cherche ([1]).

EXPÉRIENCES DE DELAROCHE ET BÉRARD ([2]). — Un vase de Mariotte M produit un écoulement d'eau qui se déverse dans le flacon A (*fig.* 14). En pénétrant dans ce flacon, l'eau chasse l'air qui s'y trouve enfermé et l'envoie par un tube H dans un ballon C. Ce ballon contient une vessie remplie du gaz sur lequel on veut opérer, qui s'écoule par un tube D et passe dans un manchon P qui est échauffé par de la vapeur d'eau.

Au sortir du manchon, où il a pris une température T, le gaz pénètre dans un calorimètre G, c'est-à-dire dans un vase en cuivre plein d'eau, et il circule à travers un serpentin dont la longueur est de $1^{m},50$. Là il se refroidit et échauffe l'eau.

Il revient par un tube D′ dans une vessie vide contenue comme la première dans un ballon C′; il la gonfle, et par le tube F′ il chasse l'air du ballon C′ dans le flacon A′. Enfin l'eau de ce flacon A′ s'écoule par un robinet G′ situé au même niveau que l'extrémité F′. On peut voir que tous ces courants de gaz sont constants, puisqu'ils se font sous l'action d'une pression qui est toujours la même.

Quand tout le gaz contenu dans la première vessie s'est rendu dans la deuxième, on change le sens du mouvement en changeant le sens de tous les robinets des flacons A et A′. Le

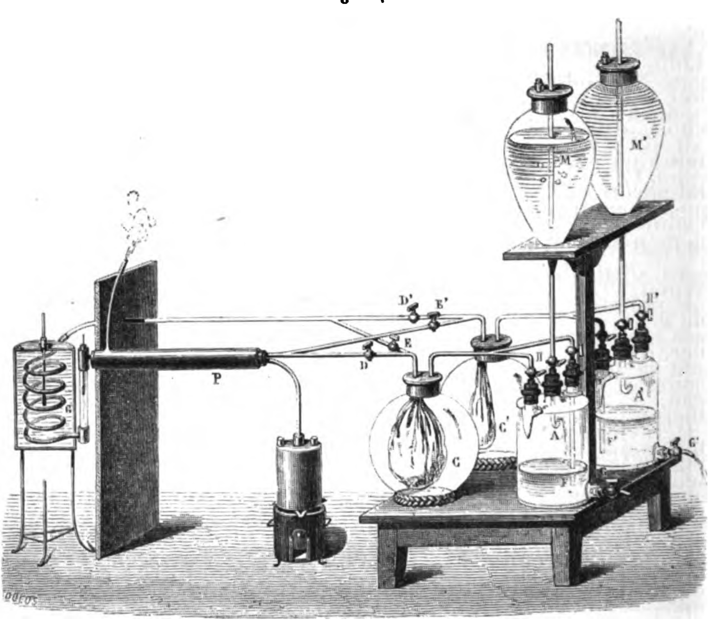
([1]) Les principales recherches sur la chaleur spécifique des gaz, antérieures à celles de Delaroche et Bérard, sont celles de Crawford, de Leslie, de Lavoisier et Laplace (*Œuvres de Lavoisier*, t. II), enfin de Gay-Lussac (*Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. Ier, p. 180; *Annales de Chimie*, 1re série, t. LXXXI, p. 98.) Le procédé de Gay-Lussac consistait à observer la température finale du mélange de volumes égaux de deux gaz, l'un échauffé de $t°$ au-dessus de la température ambiante, l'autre refroidi d'une quantité à peu près égale. *Voir*, pour plus de renseignements, le Mémoire de Regnault.

([2]) DELAROCHE et BÉRARD, *Annales de Chimie*, 1re série, t. LXXXV, p. 72.

gaz marche alors dans une direction contraire, mais avec la même pression, et il revient de la vessie C′ à la vessie C.

Mais, afin de faire toujours passer le gaz par le manchon P, qui est destiné à l'échauffer, il y a dans le trajet quatre robinets D, E, D′, E′. Dans la deuxième phase de l'expérience, le


Fig. 14.



gaz passe de C′ en E′ pour aller au manchon et au calorimètre, et il revient par le robinet E dans la vessie C.

Grâce à cette disposition, une petite quantité de gaz peut servir pendant aussi longtemps qu'on le veut et produire le même effet qu'une masse beaucoup plus considérable qui ne passerait qu'une seule fois dans le calorimètre. On déterminait le volume qui était mis en circulation par la quantité d'eau qui s'était écoulée, et, comme on connaissait la densité du gaz, on pouvait déterminer son poids.

Toute la chaleur cédée au calorimètre n'est pas celle que lui apporte le gaz; il lui en arrive par le rayonnement des parties

échauffées et par la conductibilité du tube qui le joint au manchon. Pour diminuer cette cause d'erreur autant que possible, le manchon et le calorimètre furent installés dans deux salles différentes, et le tube de jonction, qui n'est pas représenté dans la figure, passait à travers la cloison. Il était en verre, par conséquent peu conducteur; il n'avait que $0^m,02$ de longueur et se trouvait maintenu simplement par pression contre les orifices des deux appareils qu'il était chargé de réunir. Enfin on détermina l'échauffement anormal du calorimètre par une expérience préliminaire qui consistait à échauffer le manchon, à ne point faire passer le gaz et à mesurer l'augmentation finale de température. On la trouva égale à $2°,6$. Ce résultat permit de calculer la chaleur amenée par conductibilité, comme on le verra bientôt.

On peut mesurer dans le manchon la température de la vapeur; mais on ne sait point aussi exactement quelle est celle du gaz quand il arrive dans le calorimètre. Pour la déterminer, on avait placé dans l'appareil un tube de jonction provisoire qui est représenté dans la figure et qui renferme un thermomètre. On trouva que, le manchon étant à $95°,6$, ce thermomètre marquait seulement $92°,6$. Mais cette dernière température doit être trop faible, car le thermomètre rayonne à travers le tube de verre, et par conséquent la température s'abaisse. Pour tenir compte de cette circonstance autant que possible, on prit la moyenne entre $95°,6$ et $92°,6$ pour exprimer la température T du gaz à son entrée dans le calorimètre.

On voit par là combien Delaroche et Bérard se sont préoccupés des causes d'erreur inhérentes à leur mode d'expérimentation et avec quel soin ils ont cherché à les corriger. On ne peut se dissimuler toutefois que ces corrections sont bien insuffisantes; mais, sans nous y arrêter pour le moment, nous allons entrer dans le détail des expériences.

MÉTHODE DES TEMPÉRATURES STATIONNAIRES. — Supposons que l'on fasse circuler indéfiniment dans l'appareil un gaz déterminé avec une vitesse constante. Soit P le poids de ce gaz à $T°$ qui s'écoule pendant chaque unité de temps; le calorimètre s'échauffera peu à peu et finira par atteindre une température

stationnaire θ. A partir de ce moment, il perdra par rayonnement pendant chaque minute ce qu'il gagne par l'effet du gaz et par la conductibilité. La chaleur cédée par le gaz est $PC(T-\theta)$; celle qui vient par conductibilité peut être considérée comme constante et désignée par K. Le gain total est donc

$$PC(T-\theta)+K.$$

D'un autre côté, si t est la température de l'enceinte, la perte par rayonnement peut se représenter par $h(\theta-t)$, et l'on a

$$PC(T-\theta)+K=h(\theta-t).$$

Or on a trouvé précédemment que, si le gaz ne passe pas dans le calorimètre, l'excès de température finale $\theta-t$ devient égal à $2^\circ,6$; on a donc, en faisant $P=0$,

$$K=h(2^\circ,6),$$

et, en remplaçant K par cette valeur dans l'équation précédente, elle devient

$$PC(T-\theta)=h(\theta-2^\circ,6-t).$$

En répétant l'expérience avec de l'air, on obtiendra de même

$$P'C'(T'-\theta')=h(\theta'-2^\circ,6-t'),$$

et divisant

$$\frac{C}{C'}=\frac{P'}{P}\,\frac{\theta-2^\circ,6-t}{\theta'-2^\circ,6-t'}\,\frac{T'-\theta'}{T-\theta}.$$

On trouve donc ainsi le rapport de la capacité calorifique d'un gaz à celle de l'air.

Pour faire l'expérience comme nous venons de le dire, il faut attendre que le calorimètre atteigne sa température maximum; mais, pour abréger l'opération, Delaroche et Bérard chauffaient ce calorimètre avec une lampe à alcool jusqu'à lui donner une température initiale un peu inférieure au maximum θ; et, faisant passer le gaz, ils observaient le réchauffement de l'appareil. Quand le thermomètre ne montait plus que de $\frac{1}{10}$ de degré en dix minutes, ils notaient la température θ_1. Ils recommençaient ensuite l'observation en partant d'une

température initiale supérieure à θ, en suivant le refroidissement du calorimètre pendant le passage du gaz, et en notant la température θ_2 quand l'abaissement de température se réduisait à $\frac{1}{10}$ de degré pendant la même durée de dix minutes. La moyenne de θ_1 et θ_2 était prise pour exprimer la température stationnaire θ.

MÉTHODE DES TEMPÉRATURES VARIABLES. — Delaroche et Bérard ont ensuite répété les mêmes déterminations par la méthode de compensation de Rumford. Ils commençaient par refroidir le calorimètre jusqu'à 2° au-dessous de la température t de l'enceinte, et ils déterminaient le poids du gaz P qu'il fallait faire circuler pour échauffer l'appareil jusqu'à 2° au-dessus de t. Comme le gaz, en arrivant dans l'eau, se refroidit d'une quantité très grande et qui reste sensiblement la même aux diverses époques de l'expérience, la première période, pendant laquelle le calorimètre reçoit de la chaleur de l'enceinte, dure le mêmè temps que la seconde pendant laquelle il rayonne vers cette enceinte; alors la compensation est sensiblement exacte, et les choses se passent comme si le gaz à la sortie du serpentin avait toujours la même température t que celle de l'air. On a dès lors, si l'on néglige l'effet de la conductibilité, et si l'on représente par p le poids du calorimètre réduit en eau,

$$PC(T-t)=4p.$$

En recommençant la même expérience avec de l'air,

$$P'C'(T'-t')=4p,$$

et, en divisant, on obtient comme précédemment le rapport de C à C'.

CAPACITÉS DES GAZ RAPPORTÉES A L'EAU. — Jusqu'à présent nous n'avons trouvé que le rapport $\frac{C}{C'}$ de la capacité d'un gaz à celle de l'air; il faut maintenant chercher la valeur de cette chaleur spécifique C' de l'air en la comparant à celle de l'eau. Les deux méthodes précédentes peuvent nous y conduire.

Par la deuxième on a trouvé

$$P'C'(T'-t')=4p.$$

On calculera C' en calories si l'on connaît le poids p du calorimètre réduit en eau ; et, pour trouver ce poids p, il suffira d'avoir déterminé le poids de l'eau et des diverses parties du calorimètre, ainsi que leurs chaleurs spécifiques.

Par la première méthode on avait

$$P'C'(T'-\theta')=h(\theta'-2°,6-t').$$

Il fallait donc, pour calculer C', avoir déterminé h. Pour cela on échauffait le calorimètre jusqu'à θ_1, on le laissait refroidir de θ_1 à θ_2, on mesurait le temps x de ce refroidissement et la chaleur perdue était, d'une part, $h\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}-t'\right)x$; d'un autre côté, elle pouvait s'exprimer aussi par $p(\theta_1-\theta_2)$, et l'on trouvait p par la relation

$$h\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{2}-t'\right)x=p(\theta_1-\theta_2).$$

Enfin Delaroche et Bérard ont déterminé C' en comparant les échauffements communiqués au calorimètre : 1° par un poids P d'air ; 2° par un courant d'eau chaude dont la vitesse était connue. Nous n'entrerons sur ce point dans aucun détail, et nous résumerons tous les résultats de ces expériences dans le tableau suivant qui contient :

1° Les chaleurs spécifiques vraies C rapportées à l'eau, c'est-à-dire le nombre de calories nécessaires pour élever de 1° l'unité de poids des divers gaz ;

2° Les chaleurs spécifiques à poids égaux rapportées à l'air, ou le rapport $\frac{C}{C'}$ des chaleurs nécessaires pour élever d'une même quantité la température de poids égaux d'un gaz et d'air : on obtient ces nombres en divisant les précédents par la chaleur spécifique vraie de l'air $C'=0,2669$;

3° Les chaleurs spécifiques à volume égal, rapportées à l'air, c'est-à-dire le rapport des quantités de chaleur nécessaires

pour échauffer également des volumes égaux d'un gaz et d'air.

Si P et P′ sont les poids de volumes égaux d'un gaz et d'air, ce rapport sera $\frac{PC}{P'C'}$, et comme $\frac{P}{P'}$ est égal à la densité d du gaz,

$$\frac{PC}{P'C'} = d\frac{C}{C'}.$$

Ainsi les nombres de la dernière colonne sont égaux à ceux de la précédente multipliés par la densité d de chaque gaz.

	CHALEURS SPÉCIFIQUES		
	C sous le même poids, celle de l'eau étant 1.	$\frac{C}{C'}$ sous le même poids, celle de l'air étant 1.	$d\frac{C}{C'}$ sous le même volume, celle de l'air étant 1.
Air (¹)	0,2669	1,000	1,000
Oxygène	0,2361	0,8848	0,9765
Hydrogène	3,2936	12,3401	0,9033
Azote	0,2754	1,0318	1,0000
Acide carbonique	0,2210	0,8280	1,2583
Protoxyde d'azote	0,2369	0,8878	1,3503
Éthylène	0,4207	1,5763	1,5530
Oxyde de carbone	0,2884	1,0805	1,0340

(¹) Seule chaleur spécifique déterminée en valeur absolue par Delaroche et Bérard. — Les autres nombres de la première colonne ont été calculés au moyen de celui-là et des nombres de la deuxième colonne.

Le travail que nous venons d'étudier offre plusieurs causes d'imperfection. La première, qui est inhérente à la méthode même, vient de la difficulté qu'on éprouve à apprécier exactement la chaleur cédée par la conductibilité et la température du gaz entrant dans le calorimètre; mais il est remarquable de voir avec quelle sagacité Delaroche et Bérard ont senti cette difficulté et comment ils y ont paré avec une exactitude qui n'était pas dans les habitudes de cette époque. La deuxième cause d'erreur est plus grave. En employant des vessies pour

réservoirs, on avait des gaz saturés d'humidité, et, ces vessies étant au contact de l'air, l'endosmose agissait pour mêler cet air avec le gaz intérieur; mais dans les calculs on avait tenu compte de la vapeur d'eau, et, l'endosmose n'étant point connue à cette époque, il y aurait de l'injustice à reprocher aux auteurs de ces expériences de n'avoir point prévu ces effets (1). Le meilleur éloge que l'on puisse faire de ce travail est d'ailleurs de constater l'exactitude des résultats qu'il a donnés, et c'est ce que nous aurons l'occasion de faire en étudiant les recherches que Regnault a exécutées sur cette matière.

EXPÉRIENCES DE REGNAULT (2). — Ces expériences ont été faites par le même procédé que celles de Delaroche et Bérard. L'opération se divise nécessairement en trois parties :

1° Obtenir un courant de gaz à vitesse constante qu'on puisse mesurer;

2° Échauffer le gaz dans un bain;

3° Le refroidir dans un calorimètre.

---

(1) M. Eilhard Wiedemann a récemment employé, pour produire la circulation du gaz dont on veut déterminer la chaleur spécifique sous pression constante, une méthode presque identique à celle de Delaroche et Bérard : le gaz enfermé dans une grande vessie en caoutchouc épais, de 20^{lit} de capacité, logée elle-même dans un vaste ballon de verre, est chassé par l'arrivée de l'air sortant d'un autre récipient avec une vitesse de 3^{lit} à 5^{lit} par minute. La diffusion à travers le caoutchouc est tout à fait négligeable pendant la durée d'une expérience (demi-heure). Voir *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 318; 1876.

(2) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 1, et *Mémoires de l'Académie*, t. XXVI.

Dans des expériences préliminaires, éxécutées en 1841, Regnault avait employé une méthode déjà indiquée par de La Rive et Marcet, et consistant essentiellement à observer le recul de la colonne thermométrique d'un calorimètre analogue à celui de MM. Favre et Silbermann, échauffé à 20° au-dessus de la température ambiante et plongé dans un bain d'eau froide : 1° sous l'influence des causes extérieures de refroidissement; 2° sous la double influence des causes extérieures et d'un courant de gaz, préalablement refroidi au-dessous de la température ambiante, et traversant un serpentin placé dans l'intérieur du calorimètre. La vitesse du refroidissement dû à cette dernière cause était proportionnelle au poids de gaz qui traverse le serpentin par minute et à sa chaleur spécifique. Bien que cette méthode paraisse susceptible

1° **COURANT DE GAZ.** — Une pompe déjà décrite et figurée (t. I, *Pl. I*) aspirait le gaz à sa sortie des appareils où on le produisait; après qu'il avait été purifié et desséché, on l'amenait par le tube I (*Pl. I, fig.* 3), dans un grand réservoir V très résistant, où il s'accumulait. Il y prenait la température *t* d'un bain qui entourait le réservoir, et une pression *h* qui était mesurée par un long manomètre à air libre communiquant au tube *cf*. Quand la provision de ce gaz était jugée suffisante, on le faisait écouler par le tube *h* en ouvrant le robinet R.

Nécessairement la vitesse d'écoulement devait diminuer en même temps que la pression; mais pour rendre cette vitesse constante, on faisait passer le gaz à travers un petit appareil A dessiné à part (*Pl. I, fig.* 4). Il arrivait par le tube BB et s'échappait par l'espace laissé libre au-dessous d'une vis CDA pour se rendre dans le tube GG. La vis traversait une boîte à étoupes D et se terminait extérieurement par un tambour divisé EE. On conçoit qu'en relevant à la main cette vis DC à mesure que la pression baissait, on augmentait l'orifice C, que la quantité de gaz lancée dans le tube GG augmentait progressivement, et qu'il était possible de compenser la diminution progressive du courant par une augmentation convenable de l'orifice qui lui donnait issue.

Il ne s'agissait plus que de régler cette compensation. Pour cela le gaz s'engageait dans un large conduit *at* (*Pl. I, fig.* 3) communiquant avec un manomètre à eau MM′ et se terminant

---

de donner des résultats assez précis, Regnault y renonça pour la méthode plus parfaite décrite dans le texte.

Mémoires à consulter pour les recherches postérieures à celles de Delaroche et Bérard, et antérieures à celles de Regnault :

Haycraft, *Transactions philosophiques d'Édimbourg*, 1823, t. X, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXVI, p. 298.

De la Rive et Marcet, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXV, p. 143; t. XLI, p. 78, et t. LXXV, p. 113; 1828 à 1839.

Apjohn, *Philosophical Magazine*, 2e série, t. XLI, LXXXII et LXXXIII.

Suermann, *Dissertatio de calore fluidorum elasticorum specifica* (*Annales de Poggendorff*, t. XLI, p. 447; 1839).

Joule, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. VI, p. 143.

Tous ces Mémoires sont résumés au commencement du Mémoire de Regnault.

par un tube très étroit *t*; après quoi il continuait sa route dans une série d'appareils BC*we* (*Pl. I, fig.* 3 et 6) qui débouchaient dans l'air et dans lesquels il prenait la pression atmosphérique. De cette manière, le conduit ayant un rétrécissement en *t*, le gaz conservait dans l'espace *at* un excès de pression qui se mesurait par le manomètre MM'. Il suffisait de relever progressivement la vis A pour rendre cet excès de pression constant et pour que l'écoulement devînt uniforme à travers le rétrécissement *t*, conséquemment à travers tous les appareils qui le suivent. Les choses se passaient absolument comme si le gaz eût été fourni par un réservoir où sa pression eût été constante et égale à celle qu'il possède dans l'espace *at* et qui est mesurée par le manomètre MM'.

Cela règle la vitesse du courant, mais ne la mesure pas. Afin de pouvoir calculer le poids du gaz dépensé pendant un temps déterminé, on exécuta des expériences préliminaires que nous allons décrire.

Il est clair que le poids total du gaz qui est contenu dans le réservoir V sous une pression *h* serait proportionnel à cette pression si la loi de Mariotte était exacte et si la capacité de V ne changeait pas avec *h*. Aucune de ces conditions n'est réalisée absolument; mais chacune d'elles l'est approximativement, et l'on pourra représenter empiriquement le poids P_0 contenu à zéro dans V par la formule empirique suivante

$$P_0 = Ah + Bh^2 + Ch^3,$$

et le poids P du gaz contenu à t° par

$$P = \frac{P_0}{1 + \alpha t} = \frac{Ah + Bh^2 + Ch^3}{1 + \alpha t},$$

α étant le coefficient de dilatation apparente du gaz dans le réservoir.

Pour déterminer les coefficients A, B, C, Regnault prenait un des ballons qu'il avait employés à la mesure des densités des gaz, et, après y avoir fait le vide et l'avoir équilibré dans une balance avec un second ballon de volume égal, il le mettait en communication avec le réservoir V au moment où la pression du gaz était *h*. Le ballon se remplissait, la pression

diminuait et devenait h', et l'on déterminait avec toutes les précautions que nous avons indiquées le poids π du gaz introduit dans le ballon et sorti du réservoir.

Les poids des gaz P et P' contenus à t^o dans le réservoir V, sous les pressions h et h', avant et après le remplissage du ballon, sont exprimés par

$$P = \frac{Ah + Bh^2 + Ch^3}{1 + \alpha t}, \quad P' = \frac{Ah' + Bh'^2 + Ch'^3}{1 + \alpha t}.$$

Leur différence est égale au poids π de gaz qui a été recueilli dans le ballon :

$$(1) \qquad \pi = \frac{A(h - h') + B(h^2 - h'^2) + C(h^3 - h'^3)}{1 + \alpha t}.$$

On répéta trois fois cette opération, lorsque le réservoir V contenait du gaz à trois pressions initiales h, h_1, h_2, très différentes entre elles; on obtint trois poids π, π_1, π_2 de gaz enlevé, et la relation précédente fournit trois relations qui permirent de calculer A, B, C.

Une fois ces constantes connues, on pourra calculer par la formule (1) le poids de gaz sorti du réservoir à une température t quand la pression baisse de h à h'.

2° **ÉCHAUFFEMENT DU GAZ.** — Après avoir traversé le tube t, le gaz pénétrait dans un serpentin BC (*Pl. I, fig.* 3) qui était formé par un tube de 10^m de longueur, de 8^{mm} de diamètre, et qui était plongé dans un bain d'huile. Un agitateur DD mis en mouvement par une machine rendait la température uniforme; un thermomètre T la mesurait, et une lampe à alcool placée sous le bain, en F, la maintenait fixe pendant toute l'opération. Comme cette température était souvent élevée au-dessus de 100°, on réduisait par le calcul les indications fournies par le thermomètre T à celles d'un thermomètre à air avec lequel il avait été comparé d'avance.

On se rappelle combien Delaroche et Bérard avaient éprouvé de difficultés pour mesurer la température du gaz avant son entrée dans le calorimètre. Dans les nouveaux appareils que nous décrivons, elle devait être exactement celle du bain

d'huile, à cause de la grande longueur et de la ténuité extrême du serpentin. Regnault voulut cependant s'en assurer par une expérience directe. A cet effet, laissant les choses établies comme précédemment, il fit souder vers l'extrémité C du serpentin un large tube DE (*Pl. I, fig.* 5), dans lequel il mit un thermomètre dont la boule était exposée au courant gazeux au moment de sa sortie. Il trouva que dans ces expériences préparatoires, et il admit que dans les observations définitives le gaz prend exactement la température du bain. Il s'agit maintenant de le diriger dans le calorimètre avec la plus faible perte de chaleur possible.

A cet effet, le vase qui contenait l'huile portait un renflement extérieur qui accompagnait et garantissait le conduit C jusqu'à la paroi EE de l'enveloppe. A partir de là (*Pl. I, fig.* 6), ce tube C était entouré par un bouchon de liége peu conducteur *mm*, se continuait par un petit tube de verre *p*, et s'engageait dans le calorimètre W. On voit que l'interposition de ce liége et de ce verre diminue la conductibilité autant qu'on peut le faire.

3° **Calorimètre.** — Le gaz arrive enfin dans une série de boîtes en laiton *w*, *a*, *c*, *d*, et, passant successivement de la première à la dernière, il finit par s'échapper dans le tuyau *e*. Pour qu'il parcoure le plus de chemin possible dans ces boîtes, elles sont divisées à l'intérieur par des cloisons en spirale (*Pl. I, fig.* 7), de façon que le gaz entrant par *b* tourbillonne autour de la spirale avant de sortir par *a*.

Ces boîtes sont plongées dans le calorimètre PPP (*Pl. I, fig.* 3 et 6) qui repose sur trois cales de bois et qui est entouré d'une caisse de sapin NNN destinée à prévenir son refroidissement. Un thermomètre fixe T' indique les variations de la température qu'on lit de loin avec une lunette; enfin un agitateur GG est mis en mouvement au moyen d'un fil KK, et il est dirigé dans ce mouvement par une coulisse H qui glisse sur la règle LL.

La quantité d'eau qu'on mettait dans le calorimètre était mesurée dans un ballon à col étroit jaugé à 4°. Cette eau avait un poids d'autant moindre que sa température était plus éle-

vée au moment où on la mesurait; mais, comme sa capacité calorique augmentait avec la température, il y avait sensiblement compensation entre l'augmentation de capacité et la diminution de poids, et l'on pouvait considérer cette quantité d'eau variable comme une masse de capacité calorifique constante.

On s'assura d'avance, en plaçant un thermomètre dans le tube *e*, que le gaz avait à sa sortie du calorimètre la température exacte de l'eau contenue dans cet appareil.

On voulut aussi savoir si le gaz éprouve des changements notables de tension pendant son trajet de *t* en *e*. S'il en éprouvait dans le serpentin, ils ne pourraient avoir d'autre influence que de changer sa température; mais la chaleur fournie par l'huile la maintient fixe; si au contraire ce gaz se détendait dans le calorimètre, il absorberait de la chaleur et la mesure de la capacité serait inexacte. Pour savoir si cette cause d'erreur existait, on mit deux manomètres à eau en communication avec les tubes C et *e*, et dans les cas où la vitesse d'écoulement était la plus grande, on vit que la différence des pressions du gaz à son entrée et à sa sortie atteignait à peine 1^{mm} d'eau. C'était une cause d'erreur absolument insensible.

Ce qu'il faut apprécier surtout, c'est la perte de chaleur que fait le gaz dans son trajet à travers le tube qui joint le serpentin au calorimètre. Il est évident que cette perte se produira toujours, mais qu'elle sera proportionnellement d'autant plus grande que la vitesse de circulation sera moindre. En effet, en faisant des expériences diverses, dans lesquelles cette vitesse allait en croissant, on trouva des chaleurs spécifiques d'abord croissantes; mais, à partir d'un certain terme, les vitesses pouvaient croître indéfiniment sans que le résultat variât sensiblement. On en tira cette conclusion, que la perte de chaleur était tout à fait négligeable.

MODE D'EXPÉRIMENTATION. — Nous allons dire maintenant comment on faisait les observations. Après avoir comprimé dans V une provision suffisante de gaz, on échauffait le bain d'huile jusqu'à la température T qu'on maintenait constante en réglant convenablement la lampe; puis on remplissait d'eau

le calorimètre, et, tout étant ainsi disposé, on commençait les opérations. Elles se divisent en trois phases :

I. On observe pendant dix minutes le réchauffement qu'éprouve le calorimètre sous l'action des causes perturbatrices extérieures ; ces causes sont :

1° Le réchauffement par l'air ambiant. Il est positif ou négatif, et pendant l'unité de temps il est proportionnel à la différence des températures $t_0 - \theta_0$ de l'air et du calorimètre, soit $A(t_0 - \theta_0)$;

2° Le rayonnement des écrans ;

3° La conductibilité du tube de jonction C.

Ces deux dernières causes sont constantes, car la différence de température entre le bain d'huile et le calorimètre est considérable et sensiblement invariable. En réunissant les deux effets en un seul, on peut représenter par k le réchauffement qu'ils produisent en une minute.

Soit $\Delta\theta_0$ le dixième de la variation de température *observée* pendant les dix minutes, c'est-à-dire le réchauffement que le calorimètre éprouve pendant une minute, on a

$$\Delta\theta_0 = A(t_0 - \theta_0) + k. \tag{1}$$

t_0 et θ_0 sont les températures moyennes de l'air èt du calorimètre pendant la durée de l'observation.

II. A la fin de la dixième minute on lance le gaz dans les appareils. Pendant cette dernière phase, le calorimètre éprouve deux effets : 1° celui du gaz ; 2° celui des causes perturbatrices; il faut done calculer celui-ci et le retrancher du résultat total. Pour cela, on observe de minute en minute les températures moyennes $t, t', t'', \ldots$ de l'air, et $\theta, \theta', \theta'', \ldots$ du calorimètre; alors les réchauffements perturbateurs sont pendant chaque minute

$$\Delta\theta = A(t - \theta) + k,$$
$$\Delta\theta' = A(t' - \theta') + k,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Quand on juge que l'action a été suffisamment prolongée, on ferme le robinet d'écoulement et l'on continue pendant trois minutes à observer le calorimètre, pour être bien assuré

qu'il a absorbé toute la chaleur du gaz. Alors, en faisant la somme de toutes les valeurs de $\Delta\theta$, on a

$$(\alpha)\quad \Delta\theta + \Delta\theta' + \ldots = \mathrm{A}(t + t' + t'' + \ldots - \theta - \theta' - \theta'') + nk = r.$$

r est le réchauffement total que les actions perturbatrices ont fait subir au calorimètre pendant les n minutes qu'a duré l'observation. Il faudra le retrancher de la température finale observée θ_n, pour avoir celle que le calorimètre aurait prise s'il n'avait reçu que la chaleur cédée par le gaz.

III. Le gaz cessant d'arriver dans l'appareil, le calorimètre recommence à n'être plus soumis qu'aux actions perturbatrices, et les variations de température qu'il éprouve ne sont dues qu'à cette cause. Alors on continue à les observer pendant dix minutes. Si l'on désigne par t_1 et θ_1 les températures moyennes de l'air et du calorimètre pendant ce temps, et par $\Delta\theta_1$ le dixième du réchauffement observé, on a

$$(2)\qquad \Delta\theta_1 = \mathrm{A}(t_1 - \theta_1) + k.$$

Les équations (1) et (2) permettent maintenant de déterminer A et k, et, ces constantes étant connues, on les substituera dans l'équation (α), ce qui permettra de calculer r.

Enfin on trouvera la chaleur spécifique du gaz par l'équation connue

$$\mathrm{P}x\left[\mathrm{T} - \left(\frac{\theta + \theta_n}{2}\right)\right] = p[(\theta_n - r) - \theta].$$

P et p sont le poids du gaz écoulé et celui du calorimètre évalué en eau, T est la température du bain d'huile, θ celle du calorimètre au commencement de la seconde période, et $\theta_n - r$ la température finale corrigée des actions perturbatrices.

Ce procédé général fut souvent modifié dans les détails, par suite des circonstances particulières offertes par les divers gaz. Quand ils attaquaient le cuivre, le serpentin était en platine, ainsi que le calorimètre, qui avait alors la forme représentée (*Pl. I, fig.* 8). Enfin, quand il n'était pas possible d'obtenir une distillation régulière, on était réduit à employer un mode de calcul plus compliqué que nous n'indiquerons pas.

Pour opérer à des pressions plus grandes que celle de l'at-

mosphère, il suffisait de supprimer le tube étroit *t*, de terminer le conduit *e* par un étranglement et de remplacer le manomètre à eau MM′ par un manomètre à mercure. Le gaz se détendait en passant sous la vis A, mais conservait dans toutes les parties de l'appareil une pression égale, intermédiaire entre celle qu'il avait dans V et celle de l'atmosphère; on la mesurait par le manomètre MM′.

Voici les résultats numériques trouvés par Regnault :

Chaleurs spécifiques des gaz rapportées à l'eau.

GAZ SIMPLES.

Air	0,23741	Azote	0,24380[1]
Oxygène	0,21751	Chlore	0,12199
Hydrogène	3,4090	Brome	0,05552

GAZ COMPOSÉS.

Acide carbonique	0,2169	Acide sulfureux	0,1544
Oxyde de carbone	0,24500	Acide chlorhydrique	0,1852
Protoxyde d'azote	0,22616	Acide sulfhydrique	0,24318
Bioxyde d'azote	0,23173	Ammoniaque	0,50836
Formène	0,59295	Éther chlorhydrique	0,27376
Éthylène	0,4040		

INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPÉRATURE. — Delaroche et Bérard avaient cru que la chaleur spécifique des gaz varie avec leur pression; le travail de Regnault démontre au contraire qu'elle en est indépendante. Les nombres qui suivent résultent de deux séries d'expériences distinctes dans lesquelles on ne s'est point attaché à faire disparaître les causes d'erreur, mais seulement à les rendre constantes : c'est ce qui explique pourquoi ils diffèrent de ceux que nous avons rapportés plus haut.

Air.

Pression.	Capacité.	Pression.	Capacité.
De 5674 à 4019 mm	0,22546	3000 mm	0,23236
760	0,22616	760	0,23201

(1) Nombre déduit par différence des expériences sur l'air et sur l'oxygène.

Comme l'air obéit très sensiblement à la loi de Mariotte, la constance de sa chaleur spécifique pourrait être une exception; mais Regnault a constaté qu'il en était de même pour l'hydrogène et l'acide carbonique. Il est donc démontré que la chaleur absorbée par un poids donné de gaz pour s'élever d'un même nombre de degrés est absolument indépendante de sa pression.

L'influence de la température a aussi été étudiée par Regnault. Il faisait arriver les gaz dans un calorimètre après les avoir refroidis ou réchauffés dans un serpentin entouré soit d'un mélange réfrigérant, soit d'un bain d'huile. Il a obtenu les nombres suivants :

Air.		Acide carbonique.	
Température.	Chaleur spécifique.	Température.	Chaleur spécifique.
De —31 à + 10°	0,23771	De —30 à + 10°	0,18427
0 100	0,23741	+ 0 100	0,20246
0 200	0,23751	+ 10 210	0,21692

La chaleur spécifique de l'air paraît très sensiblement constante dans cet intervalle, mais celle de l'acide carbonique croît avec la température. Dès lors, il est bien probable que d'autres gaz sont dans le même cas. Nous verrons bientôt quels renseignements on possède sur ce sujet, quand nous nous serons occupés des chaleurs spécifiques sous volume constant.

RAPPORT DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ SOUS PRESSION CONSTANTE ET A VOLUME CONSTANT.

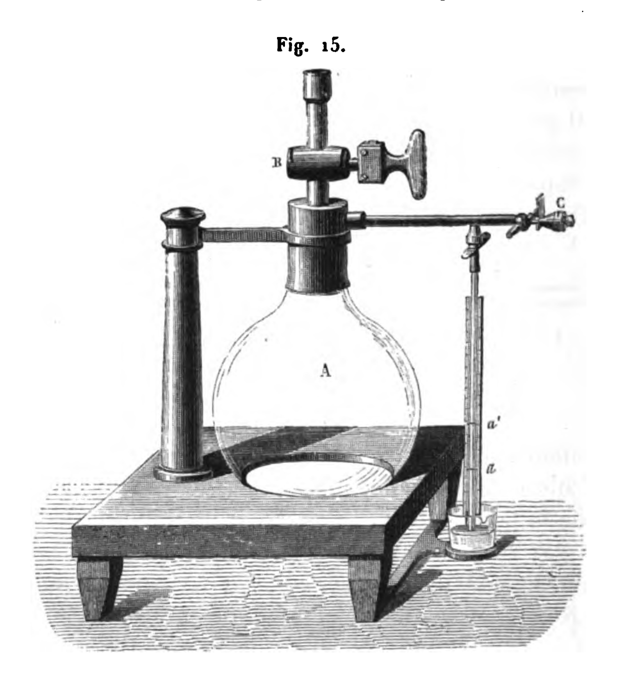
MÉTHODE DE CLÉMENT ET DESORMES. — Le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz a été fixé pour la première fois par Clément et Desormes ([1]), grâce à l'expérience suivante : Un grand ballon A (*fig.* 15) est muni d'un robinet très large B qui communique avec l'air extérieur; il porte en outre un

([1]) Clément et Desormes, *Journal de Physique de Delamétherie*, t. LXXXIX, p. 333; 1819 (*Du zéro absolu et du calorique spécifique des gaz*). *Voir* aussi Laplace, *Mécanique céleste*, t. V, p. 148 et suivantes.

tube latéral raccordé avec un manomètre à eau ou mieux à acide sulfurique a. On commence par faire un vide partiel dans le ballon. Le liquide monte en a' et la pression est $P - h'$.

En ouvrant le robinet pendant un temps très court, on laisse rentrer l'air extérieur jusqu'à rétablir la pression atmosphé-

Fig. 15.



rique; alors le gaz qui était dans le ballon est comprimé et son volume, qui était égal à l'unité, devient $(1 - \delta)$. Sa pression serait $\frac{P - h'}{1 - \delta}$ si la température ne s'était point élevée; mais, comme elle a augmenté de x, la pression est devenue $\frac{P - h'}{1 - \delta} \frac{1 + \alpha(t + x)}{1 + \alpha t}$, elle est égale à celle de l'atmosphère et l'on a

$$(1) \qquad \frac{P - h'}{1 - \delta} \frac{1 + \alpha(t + x)}{1 + \alpha t} = P.$$

Peu à peu le ballon revient à la température ambiante t; le

niveau remonte en a jusqu'à une hauteur h, et, x devenant égal à zéro, l'équation précédente se réduit à

$$(2) \qquad \frac{P - h'}{1 - \delta} = P - h.$$

Les équations (1) et (2) permettent de calculer δ et x, c'est-à-dire la compression et l'augmentation de température que l'air intérieur a éprouvées. On trouve

$$(3) \qquad \delta = \frac{h' - h}{P - h}, \quad x = \frac{1 + \alpha t}{\alpha} \frac{h}{P - h}.$$

Prenons maintenant une masse de gaz égale à l'unité et supposons qu'on l'échauffe de 1° sous pression constante, puis qu'on la comprime de manière à la ramener à son volume primitif. Une quantité de chaleur égale à $C - c$ devient disponible et produit un échauffement du gaz que nous désignerons par θ. Il est donné par la relation

$$(4) \qquad c\theta = C - c, \quad \theta = \frac{C - c}{c}.$$

D'ailleurs cet échauffement θ résulte d'une compression égale à la quantité dont le gaz se dilate en s'échauffant de 1° sous pression constante, c'est-à-dire à une fraction de son volume $\frac{\alpha}{1 + \alpha t}$.

Ainsi, à une compression $\frac{\alpha}{1 + \alpha t}$ correspond un accroissement de température $\frac{C - c}{c}$, et, d'autre part, nous avons trouvé, par l'expérience de Clément et Desormes, qu'à une compression δ correspond une élévation de température x. Comme les compressions et les échauffements considérés sont très faibles, on peut, sans erreur sensible (1), admettre qu'ils

(1) Rien n'empêcherait d'ailleurs de régler le manomètre par des essais préliminaires, de sorte que la compression δ se trouvât très sensiblement égale à $\frac{\alpha}{1 + \alpha t}$; $\frac{C - c}{c}$ et x seraient alors sensiblement égaux et la proportionnalité indiquée par l'équation (5) pourrait être considérée comme tout à fait rigoureuse.



varient proportionnellement. On a donc

$$(5) \qquad \delta : \frac{\alpha}{1+\alpha t} = x : \frac{C-c}{c},$$

d'où, en remplaçant δ et x par leurs valeurs,

$$\frac{C}{c} = \frac{h'}{h-h'}.$$

Le résultat est indépendant de la valeur P de la pression atmosphérique au moment de l'expérience, et n'exige que la mesure des hauteurs h et h' lues directement sur le manomètre.

Cette méthode a été employée par divers expérimentateurs les résultats qu'elle a fournis ne sont pas extrêmement concordants; ainsi l'on a trouvé :

Noms des expérimentateurs.	$\frac{C}{c}$ (air).
Clément et Desormes (1)...............	1,354
Gay-Lussac et Welter (2)........... ...	1,376
Masson (3)..........................	1,415
Weisbach (4)....................	1,4025
Hirn (5)............................	1,3845

M. Cazin (6) a repris cette question et établi que la méthode de Clément et Desormes ne peut fournir des résultats parfaitement rigoureux. Quand on ouvre le robinet et que l'air extérieur se préeipite dans le ballon avec une certaine vitesse, il se produit à l'intérieur du ballon une condensation du gaz, suivie immédiatement d'une dilatation, et l'équilibre de pression ne s'établit que par une série de mouvements oscillatoires. La

(1) Clément et Desormes, *Journal de Physique de Delamétherie*, t. LXXXIX, p. 333.

(2) Gay-Lussac et Welter, *voir* Laplace, *Mécanique céleste*, t. V, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XX, p. 148; 1822.

(3) Masson, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIII, p. 265 et suivantes; 1858.

(4) Weisbach, *Der Civilingénieur*, neue Folge, t. V; 1859.

(5) Hirn, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. Ier, p. 69.

(6) Cazin, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 206; 1862.

quantité d'air renfermée dans le ballon, à l'instant fortuit où survient la fermeture du robinet, sera donc un élément essentiellement variable, et il en sera de même de l'élévation de température sur laquelle repose cette mesure, à moins qu'on n'attende un temps notable avant de fermer le robinet, et alors le refroidissement est déjà parvenu à un degré plus ou moins considérable. Toutefois cet inconvénient peut être fort amoindri si, comme l'a fait M. Röntgen (1), on emploie un ballon de très grande dimension et qu'on n'y établisse qu'une diminution de pression extrêmement faible, que l'on mesure à l'aide d'un manomètre métallique d'une excessive sensibilité. M. Röntgen a ainsi trouvé pour l'air 1,4053.

MÉTHODE FONDÉE SUR LA MESURE DE LA VITESSE DU SON. — Mais la méthode que l'on a employée le plus fréquemment pour la détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques se fonde sur la détermination de la vitesse du son dans les gaz. Nous reviendrons par la suite sur la théorie de ce procédé, nous bornant à citer les nombres ainsi obtenus pour divers gaz.

GAZ.	DULONG (1).	MASSON (2).	CAZIN (3).	THÉORIE.
Air atmosphérique...	1,401	1,401	1,410	1,409
Oxygène............	1,398	1,401	1,410	1,402
Azote...............	"	1,401	1,410	1,420
Hydrogène..........	1,390	1,401	1,410	1,413
Acide carbonique....	1,322	1,274	1,291	1,257
Oxyde de carbone....	1,407	1,409	1,410	1,411
Protoxyde d'azote....	1,327	1,267	1,285	1,250
Bioxyde d'azote......	"	1,390	"	1,403
Éthylène............	1,225	1,257	1,257	1,125
Acide sulfureux......	"	1,248	1,262	1,256
Ammoniaque........	"	1,300	1,328	1,300

(1) Dulong, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. X, p. 395; 1819.
(2) Masson, *Ibid.*, 3e série, t. LIII, p. 259; 1858.
(3) Cazin, *Ibid.*, 3e série, t. LXVI, p. 206; 1862.

(1) Röntgen, *Annales de Poggendorff*, t. CXLVIII, p. 580; 1873.

Les nombres de la quatrième colonne se rapportent à la théorie des gaz, dont nous nous occuperons plus tard.

Pour le chlore, le brome et l'iode à l'état de vapeur, M. Strecker (¹) a trouvé, par une méthode analogue :

Gaz.	$\frac{C}{c}$.
Chlore	1,323
Brome	1,293
Iode	1,294

Pour la vapeur de mercure, MM. Kundt et Warburg (²) ont trouvé $\frac{C}{c} = 1,666$. Tous ces résultats ont une grande importance théorique.

Expériences de MM. Jamin et Richard (³). — Le rapport $\frac{C}{c}$ des deux chaleurs spécifiques a été mesuré par MM. Jamin et Richard à l'aide de la méthode de comparaison électrique indiquée précédemment : elle consiste à échauffer une masse de gaz considérable, soit à pression constante, soit à volume constant, par l'absorption d'une quantité fixe Q de chaleur empruntée à un courant électrique.

Supposons d'abord la pression constante, et soient P le poids de gaz qui s'échauffe, Δt son élévation de température, sous pression constante ; on a

$$Q = PC\Delta t.$$

Soient d'ailleurs Δv la variation de volume, α le coefficient de dilatation des gaz sous pression constante ; on a

$$\Delta t = \frac{\Delta v}{v\alpha},$$

(¹) Strecker, *Wied. Ann.*, t. XIII, p. 20, et *Journal de Physique*, 2ᵉ série. t. Iᵉʳ, p. 187 ; 1872.

(²) Kundt et Warburg, *Pogg. Ann.* CLVII, p. 353 ; 1876.

(³) Jamin et Richard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXI. p. 336 ; 1870.

d'où

$$(1) \qquad Q = \frac{PC}{\alpha}\frac{\Delta v}{v} = \frac{DC\Delta v}{\alpha},$$

D étant le poids spécifique par rapport à l'eau.

On voit, par cette dernière formule, que la variation de volume Δv est indépendante du volume de gaz échauffé.

Supposons en second lieu le volume constant et la pression variable; on aura de même

$$(2) \qquad Q = \frac{Pc\Delta p}{p\alpha}.$$

Si les quantités de chaleur Q fournies dans les deux cas sont égales, on tirera des équations (1) et (2)

$$(3) \qquad \frac{C}{c} = \frac{\frac{\Delta p}{p}}{\frac{\Delta v}{v}} = \frac{\Delta p}{\frac{p}{v}\Delta v};$$

le rapport des deux chaleurs spécifiques sera donc déterminé par l'observation de la variation de volume Δv et de la variation de pression Δp produites dans les deux cas, suivant que la quantité de chaleur Q est absorbée par le gaz à pression constante ou à volume constant : tel est le principe de la méthode. Voici maintenant la description de l'appareil.

Il se compose d'une grande cloche de 60^{lit} de capacité qui vient se placer exactement dans une gouttière circulaire pratiquée dans le support sur lequel elle repose. On rend la fermeture hermétique en versant dans la gouttière une quantité convenable de mercure. L'appareil calorifère est formé d'une résistance de fil de laiton ou de platine qu'on a tendue à l'intérieur de la cloche sur des fils de soie, collés sur le verre par leur extrémité.

Le support est percé de quatre ouvertures. Les deux premières servent à introduire le gaz dans l'appareil et à le vider; une troisième établit la relation avec un petit manomètre à eau de faible section; la quatrième, qui est très large, communique, au moyen d'un robinet à large section, avec un gazomètre ana-

logue à ceux des usines à gaz. Si l'on veut opérer sur des gaz secs, on remplace l'eau du réservoir par de l'huile ou de l'acide sulfurique; afin de donner plus de sensibilité à l'appareil, le poids du liquide déplacé par l'enveloppe du gazomètre est équilibré par une longueur convenable de chaîne, enroulée sur la poulie d'une machine d'Atwood. Cette chaîne est terminée par un contrepoids portant un index qui indique les variations du volume sur une règle divisée. L'appareil étant bien équilibré, quand on fait passer un courant dans les fils, on voit l'index du gazomètre descendre par suite de la dilatation du gaz, tandis que le manomètre n'indique aucune variation de pression.

Pour faire l'expérience à pression constante, on fait passer le courant pendant une minute, en notant toutes les cinq secondes la position de l'index; on interrompt alors le courant, on observe encore l'index de cinq en cinq secondes, et l'on construit, d'après cette dernière observation, une courbe qui permet de faire la correction du refroidissement.

Lorsqu'on veut faire l'expérience à volume constant, on commence par faire sortir un peu de gaz de l'appareil, afin de commencer l'expérience à une pression inférieure à la pression atmosphérique; dans ces conditions on n'a pas à craindre que la cloche se soulève par suite de l'augmentation de pression; on opère d'ailleurs exactement de la même manière que précédemment.

L'équation (3) exige la connaissance du volume et de la pression initiale du gaz et des variations Δp et Δv. Dans la seconde expérience, Δp est donné directement par le manomètre, à une correction près, que nous indiquerons tout à l'heure; dans la première, le mouvement Δl de l'index du gazomètre donne seulement une quantité proportionnelle à Δv. Mais le rapport de Δl à $\frac{p}{v}\Delta v$ est un coefficient fixe de proportionnalité, qu'il est facile de déterminer par des expériences préliminaires, analogues à celle que l'on exécute pour le voluménomètre de Regnault.

On tiendra compte de la quantité de gaz chassée de la cloche dans l'expérience sous volume constant, et l'on calculera la valeur exacte de Δp en remarquant que le poids de gaz a di-

minué dans le rapport des pressions initiales p et $p-\alpha$, qui règnent dans l'appareil avant l'introduction de la quantité de chaleur Q. Celle-ci aurait produit sur la quantité de gaz employée dans la première expérience une augmentation de pression Δp, plus petite que l'augmentation Δp_1 observée, dans le rapport $\frac{p-\alpha}{p}$. Il faut donc remplacer Δp dans la formule (3) par la quantité $\Delta p_1 \frac{p-\alpha}{p}$.

MM. Jamin et Richard ont obtenu en moyenne les nombres suivants :

Gaz.	$\frac{C}{c}$.
Air	1,41
Acide carbonique	1,29
Hydrogène	1,41[1]

parfaitement concordants avec les nombres fournis par la méthode indirecte fondée sur la mesure de la vitesse du son.

OBSERVATIONS SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ A TRÈS HAUTE TEMPÉRATURE. — La chaleur spécifique des gaz à des températures très élevées a été étudiée récemment par une méthode indirecte, consistant essentiellement à déterminer d'une part la température de combustion T d'un mélange détonant, d'autre part la quantité Q de chaleur dégagée par unité de poids du mélange.

La température de combustion se déduit de la pression développée par l'explosion du mélange en vase clos, dans l'hypothèse où les gaz obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac [2] et où la dissociation est nulle.

---

(1) On ne peut songer à utiliser la méthode de MM. Jamin et Richard pour la mesure absolue des chaleurs spécifiques, à cause de la grande quantité de chaleur perdue par rayonnement dans ces expériences ; mais cette cause d'erreur est sans influence sur la mesure du rapport $\frac{C}{c}$, parce que la perte de chaleur ne dépend que de l'excès de la température du fil sur celle de l'enceinte, et suit la même loi quand on échauffe le gaz sous pression constante ou à volume constant.

(2) Dans les cas où elle ne le serait pas, on peut toujours calculer une li-



En désignant par c la chaleur spécifique moyenne, sous volume constant, entre o et T, du gaz ou du mélange de gaz résultant de la combustion, on a

$$Q = cT,$$

d'où l'on déduit c, connaissant Q et T. Par des séries coordonnées d'expériences convenablement choisies, MM. Mallard et Le Châtelier ([1]) d'une part, Berthelot et Vieille ([2]) de l'autre, ont pu ainsi déterminer les chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'oxygène, azote, hydrogène et de l'oxyde de carbone. Voici leurs principaux résultats :

1° *La chaleur spécifique d'un gaz est indépendante de la pression, même aux températures très élevées.* En effet, le nombre que l'on obtient pour représenter la chaleur spécifique d'un même gaz, ne varie pas avec la pression initiale du mélange combustible.

2° *Les chaleurs spécifiques de tous les gaz croissent avec la température.* Cet accroissement est plus marqué pour les gaz composés que pour les gaz simples. Par exemple, pour l'acide carbonique, la chaleur spécifique qui, d'après Regnault, augmente des 0,28 de sa valeur de 0° à 200°, continue à croître au delà de cette limite et la chaleur spécifique moyenne de 0° à 1800° est égale à 1,59 fois sa valeur 0°. La chaleur spécifique de la vapeur d'eau qui, d'après M. Winkelmann, croîtrait des 0,192 de sa valeur de 0° à 100°, paraît continuer à augmenter avec le même coefficient d'accroissement jusqu'à 3500° et au delà.

Quant aux gaz parfaits (hydrogène, oxyde de carbone, etc.), l'accroissement de leur chaleur spécifique est beaucoup plus

---

mite supérieure et une limite inférieure de T; et si les deux limites sont assez voisines, on commettra une erreur peu sensible en prenant leur valeur moyenne comme la température vraie de la combustion.

([1]) Vieille, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVI, p. 1218 et 1358; 1873; Berthelot et Vieille, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IV, p. 18 à 98; 1885.

([2]) Mallard et Le Chatelier, *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs*, Paris, 1883. Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 59; 1885.



lent. D'après MM. Mallard et Le Châtelier, il ne serait que de $\frac{1}{8000}$ environ par degré, tandis que, d'après MM. Berthelot et Vieille, il aurait une valeur assez notable pour que la chaleur spécifique moyenne doublât à peu près quand on passe de 0° à 4500°. En tout cas, cet accroissement est assez faible aux basses températures pour avoir échappé aux expérimentateurs qui, comme Regnault, n'ont opéré qu'entre 0° et 200°.

LOIS DES CAPACITÉS CALORIFIQUES DES GAZ.

Avant les recherches de Regnault, les déterminations des chaleurs spécifiques des gaz étaient tellement contradictoires que leurs lois étaient à peu près inconnues. Cependant Delaroche et Bérard avaient annoncé que les capacités des gaz simples à volume égal sont identiques ([1]); et, puisque les densités des gaz simples sont proportionnelles à leurs poids atomiques, on peut dire aussi que *ces gaz ont une même capacité atomique.*

Les expériences de Regnault ont montré que la loi de Delaroche et Bérard est exacte pour les gaz qui suivent la loi de Mariotte, mais qu'elle ne s'applique point au chlore et au brome qui, comme on le sait aujourd'hui, n'obéissent pas à cette loi à la température ordinaire, et présentent à haute température des dilatations anomales ou même une dissociation ([2]).

([1]) *Voir* le Tableau de la page 63*.

([2]) Pour le chlore et le brome, l'écart est un peu moins grand si l'on remplace, dans le Tableau précédent, les chaleurs spécifiques C par les chaleurs spécifiques c à volume constant. En effet, d'après M. Strecker, le rapport $\frac{C}{c}$ est plus petit pour le chlore et le brome que pour les autres gaz simples (*Annalen der Physik*, t. XIII, p. 20, 1881).

Gaz simples.

	CHALEUR SPÉCIFIQUE		
	à poids égal C.	à volume égal C*d*.	atomique AC (¹).
Oxygène.........	0,21751	0,24049	21,75
Azote............	0,24380	0,23680	21,33
Hydrogène.......	3,40900	0,23590	21,32
Chlore...........	0,12099	0,29645	26,8
Brome...........	0,05552	0,30400	27,6

(¹) Le poids atomique A, employé pour le calcul de cette colonne, se rapporte à un volume constant de tous les gaz simples, égal au volume de 100 d'oxygène.

Depuis lors Dulong a exécuté sur le même sujet un travail qui n'a point été publié. Il a seulement énoncé les deux lois suivantes, qui paraissent être le résumé de ses expériences :

1° Quand deux gaz simples se combinent sans condensation, le composé qui en résulte possède à volume égal la même capacité que les gaz simples;

2° Les gaz composés, formés par des gaz simples qui éprouvent une condensation égale en se combinant, possèdent sous le même volume des chaleurs spécifiques égales entre elles, mais différentes de celle des gaz simples.

La première de ces lois est exacte, et même le chlore, qui formait une exception quand il était libre, rentre dans le cas général quand il est combiné avec l'hydrogène. C'est ce que montre le Tableau suivant, donné par Regnault :

Gaz composés sans condensation.

	C.	C*d*.	AC (1).
Bioxyde d'azote, Az^2O^2........	0,2317	0,2406	21,75
Oxyde de carbone, C^2O.......	0,2450	0,2370	21,33
Acide chlorhydrique, H^2Cl^2...	0,1852	0,2352	21,09

(1) Le poids atomiqué A, employé pour le calcul de cette colonne, se rapporte à un volume constant de tous les gaz composés, égal au volume de 100 d'oxygène.

Quant à la deuxième loi, qui est relative aux gaz formés avec une condensation égale, elle n'est pas complètement justifiée par les résultats de Regnault.

Gaz formés de 3 *volumes condensés en* 2.

	C.	C*d*.	$\frac{2}{3}$AC (1).
Acide carbonique, C^2O^2.......	0,2169	0,3307	19,87
Protoxyde d'azote, Az^2O.......	0,2262	0,3447	20,73
Vapeur d'eau, H^2O............	0,4803	0,2989	18,01
Acide sulfureux, SO^2..........	0,1544	0,3414	20,57
Acide sulfhydrique...........	0,2342	0,2857	16,57
Sulfure de carbone, CS........	0,1569	0,4122	24,83

(1) Le poids atomique A, employé pour le calcul de cette colonne, se rapporte à un volume constant de tous les gaz composés égal au volume de 100 d'oxygène.

Si, dans les Tableaux précédents, on remplace la chaleur spécifique C sous pression constante par la chaleur spécifique c à volume constant, on ne fait que changer la valeur du produit constant, puisque, à la température ordinaire, $\frac{C}{c}$ possède une valeur sensiblement identique pour les divers gaz simples ou composés formés sans condensation ; et aussi une même valeur, différente de la précédente, pour les gaz formés avec une

condensation égale, *pourvu que ces divers gaz obéissent à la loi de Mariotte.*

Nous avons vu que la chaleur spécifique des gaz simples ou composés varie avec la température; il en est de même des produits AC ou A*c*. Mais cette variation n'est nullement incompatible avec les lois établies ci-dessus. En effet, MM. Mallard et Le Châtelier [1] ont établi que les chaleurs spécifiques moléculaires des gaz simples ou formés sans condensation, égales à basse température, continuent à être égales aux températures les plus élevées. Car, si l'on ajoute à un mélange combustible donné, par exemple à du gaz tonnant, des volumes égaux d'azote, d'oxygène ou d'hydrogène, la température de combustion demeure invariable, quel que soit le gaz ajouté. Des volumes égaux de ces différents gaz absorbent donc pour s'échauffer depuis 0° jusqu'à cette température de combustion des quantités de chaleur égales. *Pour ces divers gaz la chaleur spécifique atomique sous volume constant est donc une même fonction de la température.* Ce résultat est d'une extrême importance pour la théorie de la chaleur [2], dans laquelle la chaleur spécifique sous volume constant a une signification très simple. C'est d'ailleurs à cette chaleur spécifique *c* que nous appliquerons désormais exclusivement la loi de Dulong et Petit, établie ci-dessus pour les gaz simples ou pour les gaz composés formés sans condensation.

---

(1) Mallard et Le Chatelier, *loc. cit.*

(2) A la température ordinaire, la chaleur spécifique atomique AC sous pression constante des gaz simples ou composés formés sans condensation est sensiblement la moitié de la chaleur atomique des corps simples solides. Cette remarque a beaucoup perdu de son importance depuis qu'on connaît la variation considérable de cet élément avec la température.

CHAPITRE IV.

FUSION ET SOLIDIFICATION.

Changements d'état en général. — Fusion. — Lois de la fusion. — Solidification. — Lois de la solidification. — Corps pâteux, corps gras. — Fusion des alliages. — Surfusion. — Changements de volume pendant la fusion. — Influence de la pression sur la température de fusion. — Propriétés particulières de la glace; regel. — Tableau des températures de fusion.

Chaleur latente de fusion. — 1° Cas des liquides. — Chaleur latente de la glace. — 2° Cas des solides. — Loi empirique de Person. — Tableau des chaleurs latentes de fusion.

CHANGEMENTS D'ÉTAT EN GÉNÉRAL. — Dans tout ce qui précède, nous avons considéré les corps soumis à l'action de la chaleur comme conservant leur état physique, c'est-à-dire que nous avons supposé qu'il existait entre la pression, le volume et la température du corps considéré une relation

$$F(p, v, t) = 0,$$

satisfaite sans interruption de continuité, et pour toutes les valeurs que l'on peut attribuer aux variables indépendantes.

Tout le monde connaît des cas où cette supposition n'est pas admissible. Ainsi, la glace que l'on chauffe fond et donne de l'eau dont les propriétés physiques sont tout à fait différentes; à son tour l'eau s'évapore, et sa vapeur surchauffée possède, comme nous l'avons établi précédemment, toutes les propriétés des gaz parfaits.

Mais la *fusion* et la *solidification*, la *vaporisation* et la *condensation* ne sont pas les seuls changements d'état que nous ayons à considérer : il faut y joindre l'*allotropie*, la *dissolution*, la *dissociation*, la *combinaison* et la *décomposition*, en un mot, tous les phénomènes qui ont pour résultat

la transformation d'un corps ou d'un système de corps, dont les propriétés physiques se modifient avec évolution de chaleur.

Nous allons d'abord nous occuper de la *fusion* et de la *solidification*.

FUSION. — Quand on échauffe progressivement un corps solide en contact avec un thermomètre, on reconnaît que cet instrument prend une marche ascendante assez régulière ; en même temps le corps échauffé se dilate d'une manière continue jusqu'à ce que le thermomètre indique une certaine température qui, pour la glace par exemple, est de zéro. A ce moment, la première goutte d'eau liquide apparaît, et, pourvu que le liquide soit agité, le thermomètre continue à marquer zéro, jusqu'à ce que le dernier fragment de glace ait disparu ; puis le thermomètre reprend sa marche ascendante régulière.

La chaleur fournie par le foyer pendant la fusion a été sans action sur le thermomètre ; on exprimait autrefois ce fait en disant que cette chaleur était devenue *latente*. Il n'y a aucun inconvénient à conserver l'expression, pourvu qu'on n'y attache aucune idée théorique préconçue.

La fusion des corps se produit à des températures extrêmement différentes. Pour le mercure, elle s'opère vers — 40° ; pour l'eau, à zéro ; pour l'étain, à 230°, et le platine ou le fer ne fondent qu'à la température du rouge blanc. Il y a même des substances qu'on ne sait pas liquéfier ; mais, à mesure que l'on a pu atteindre des températures plus hautes, on a vu diminuer le nombre de ces *corps réfractaires*.

On peut obtenir des températures très élevées en réglant convenablement soit la combustion du charbon, soit celle de l'hydrogène.

Henri Sainte-Claire Deville ([1]) disposait les substances qu'il voulait fondre dans un creuset de graphite ou de chaux, au

---

([1]) H. Sainte-Claire Deville, *Mémoire sur la production des températures très élevées* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 182). *Application de ces moyens à la préparation et à la fusion de quelques métaux* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 198 ; 1856).

centre d'un fourneau en terre réfractaire, rempli d'escarbilles de coke de la grosseur d'un pois. Le vent d'un soufflet de forge circule à travers ces fragments, et, comme la surface de contact entre l'air et ce charbon est très considérable, la combustion est très rapide, et, par suite, la température s'approche de la limite qui correspond à ces combustions. Elle augmente depuis la grille du fourneau jusqu'à $0^m,02$ ou $0^m,03$ de hauteur; mais, au-dessus de cette couche, l'acide carbonique se transformant en oxyde de carbone, un refroidissement se produit. En plaçant convenablement le creuset, Deville a fondu le platine, et même la silice. Les résultats sont plus remarquables encore, quand on emploie le chalumeau à oxygène et à hydrogène. M. Gaudin (¹) s'en était déjà servi pour fondre la chaux, le rubis et l'alumine, et pour travailler le quartz comme on travaille le verre dans la lampe d'émailleur. MM. Deville et Debray (²) en ont fait une application industrielle à la fusion du platine : leur chalumeau se compose d'un tube qui amène l'oxygène et qui est enveloppé d'un manchon par lequel arrive l'hydrogène; les deux gaz s'allument à la sortie, en sifflant quand l'oxygène est en excès, en ronflant quand l'hydrogène domine. Entre ces termes extrêmes, la flamme se produit sans bruit et atteint sa température maximum.

On la dirige verticalement de haut en bas dans une cavite creusée au milieu d'une masse de chaux, et au fond de laquelle on introduit peu à peu des morceaux de platine qui se fondent aussitôt. MM. Deville et Debray ont pu liquéfier ainsi jusqu'à $11^{kg},6$ de platine en quarante-cinq minutes, en employant 60^{lit} d'oxygène par kilogramme de métal. Ils ont fondu également le ruthénium, qui est le plus réfractaire des métaux de la dernière section.

En remplaçant l'oxygène par l'air, l'hydrogène par le gaz d'éclairage, M. Schlœsing (³) a obtenu des effets encore très

---

(¹) Gaudin, *Recherches sur les matières réfractaires* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XII, p. 947; t. XXVI, p. 94; 1840 et 1848).

(²) Deville et Debray, *Métallurgie du platine* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVI, p. 460, et t. LXI, p. 5; 1859 et 1861).

(³) Schlœsing, *Sur la production des températures élevées au moyen du gaz*

remarquables, quoique moins énergiques. Un soufflet introduit de l'air dans un tuyau de cuivre percé de deux trous opposés et entouré d'un manchon alimenté par le gaz; celui-ci, aspiré par le courant d'air, se précipite dans le tube et se mêle à l'air. La flamme bleue que donne ce mélange est lancée dans une chambre en briques réfractaires, où elle enveloppe de toutes parts l'objet qu'il s'agit de chauffer. Cette lampe à gaz fait fondre le fer en quelques minutes, vitrifie la porcelaine, etc.

Despretz a eu recours à des moyens bien plus énergiques encore; il a condensé dans un creuset de charbon : 1° l'arc voltaïque d'une pile de 600 éléments; 2° la chaleur solaire recueillie par une lentille à échelons; 3° le dard d'un chalumeau à oxygène et à hydrogène : il a vu alors le charbon se ramollir et couler.

Ces expériences nous autorisent à admettre qu'il n'y a point de corps réellement réfractaires, et que tous pourraient devenir liquides si l'on pouvait les chauffer suffisamment.

LOIS DE LA FUSION. — Trois lois extrêmement simples résument ce que l'on sait de général sur la fusion :

1° Chaque substance, définie chimiquement, commence à se liquéfier quand elle atteint une température *déterminée* et *constante* que l'on nomme *point de fusion*, et qui constitue l'un des caractères spécifiques de chaque corps.

2° La fusion d'une masse solide ne se fait pas instantanément : elle dure d'autant plus longtemps que cette masse est plus considérable et que le foyer qui l'échauffe est moins vif : mais, quelles que soient cette masse, ou l'énergie de ce foyer, ou en général les circonstances extérieures, *la température demeure invariable depuis le moment où la fusion commence jusqu'à celui où elle est complète.*

3° Il y a, pour chaque corps, absorption d'une certaine quantité de chaleur latente, variable d'un corps à un autre, et constituant pour chacun d'eux une propriété spécifique.

SOLIDIFICATION. — Les phénomènes observés pendant la fu-

---

de l'éclairage et à l'air (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 1131).

sion se reproduisent en sens inverse pendant la solidification, c'est-à-dire que le thermomètre, plongé dans le liquide que l'on a exposé au refroidissement, baisse d'abord jusqu'à ce que la première pellicule solide commence à se former, demeure stationnaire aussi longtemps que dure la solidification, et reprend ensuite sa marche descendante. Il faut donc admettre que, pendant l'acte de la solidification, il y a dégagement de chaleur sensible sans abaissement de température.

Les divers liquides se solidifient, les uns à des températures très hautes, les autres à des températures moyennes ou basses; il n'en est guère qui n'aient pu être congelés. A mesure que l'on a pu abaisser davantage la température, on est parvenu à solidifier un plus grand nombre de substances qui avaient jusque-là persisté dans l'état liquide. Ainsi la plupart des gaz liquéfiés ont pu être congelés (l'acide carbonique à — 58°, l'ammoniaque à — 75°, le protoxyde d'azote à — 100°, l'azote lui-même vers — 200°), et Despretz a montré que l'alcool, jusqu'alors réfractaire au froid, devient assez visqueux pour ne plus couler quand on le plonge dans un mélange d'éther, d'acide carbonique solide et de protoxyde d'azote liquide. Enfin MM. von Wroblewski et Olzewski (1) ont pu déterminer la température de solidification de liquides tels que le chlorure de phosphore qui se congèle à — 111°,8, et le sulfure de carbone qui s'épaissit d'abord et se prend en masse à — 116°. Il ne reste plus aucun liquide pouvant servir à la construction de thermomètre pour des températures inférieures à — 150°.

LOIS DE LA SOLIDIFICATION. — En repassant à l'état solide, les liquides nous offrent trois lois qui correspondent à celles que nous avons trouvées pour la fusion :

1° Le point de solidification d'une substance est fixe, il est le même que le point de fusion.

2° La température demeure invariable pendant tout le temps que la solidification met à s'accomplir.

3° La chaleur latente absorbée dans l'acte de la fusion est restituée dans la solidification.

---

(1) Wroblewski et Olzewski, *Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 485; 1883.

CORPS PATEUX. — CORPS GRAS. — Les lois générales que nous venons d'énoncer sont sujettes à d'assez nombreuses exceptions que nous allons signaler.

Certains corps, le verre par exemple, ne présentent pas, à proprement parler, de température de fusion. A partir d'une certaine température, on observe qu'ils se ramollissent, et au delà ils passent par tous les degrés de la viscosité jusqu'à la fluidité parfaite, qu'ils n'atteignent qu'à une température élevée. On n'observe nulle part d'arrêt bien caractérisé dans la marche ascendante du thermomètre.

Le fer et le platine parmi les métaux, l'acide borique, la résine, la gutta-percha parmi les corps non métalliques, présentent les exemples les plus communs du passage par l'état pâteux. On peut y joindre un certain nombre de corps gras ([1]). Pour ceux-ci, le phénomène est encore rendu plus complexe par la facilité avec laquelle ils demeurent surfondus.

La fusion ordinaire n'est qu'un cas particulier du phénomène plus compliqué présenté par les corps pâteux. Si l'on admet que l'intervalle de température dans lequel se produit le changement d'état d'un de ces corps tende vers zéro, on retombera sur le cas que nous avons étudié d'abord, c'est-à-dire celui d'un brusque changement d'état et d'une absorption de chaleur latente à température constante.

FUSION DES ALLIAGES. — Les alliages formés de deux ou d'un plus grand nombre de métaux se liquéfient à une température qui demeure fixe quand la composition chimique est constante, et qui offre ceci de remarquable qu'elle est généralement plus basse que les points de fusion des métaux composant l'alliage. Le Tableau suivant met ce résultat en évidence; on y remarquera particulièrement le composé $PbSnBi^4$, fusible à 94°.

([1]) Pour les particularités offertes par les corps gras, *voir* WIMMEL, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 121, et t. CXLII, p. 474, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 479 (1868); RUDORFF, *Annales de Poggendorff*, t. CXL, p. 420, et t. CXLV, p. 279, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 78 (1871).

Points de fusion des alliages.

Sn..... 237,5 Pb... 326,2 Bi..... 266,8

Sn^5Pb	194	Sn^3Bi	200
Sn^4Pb	189	Sn^2Bi	167
Sn^3Pb	186	SnBi	141
Sn^2Pb	196	$PbSn^4Bi^5$	118,9
SnPb	241	$Pb^2Sn^3Bi^5$	100
$SnPb^3$	289	$PbSnBi^4$	94

Dans la grande majorité des cas, la fusion *complète* dont nous venons de parler est précédée par une fusion *partielle*, ou au moins par un ramollissement de la masse entière. On explique cette propriété en admettant qu'un alliage se partage généralement en deux autres dont la composition chimique est différente, et qui fondent à des degrés différents du thermomètre. Si la température augmente progressivement, le plus fusible se liquéfie d'abord. Quand il est très abondant dans le mélange, il coule et produit le phénomène connu sous le nom de *liquation*. Quand, au contraire, il est en proportion moindre, la masse totale ne fait que se ramollir et prendre l'aspect d'un mortier ou d'un amalgame. Enfin, si la température s'élève davantage, elle finit par atteindre le point de fusion de l'alliage le moins fusible, et alors la liquéfaction devient complète.

Cette explication se confirme quand on étudie le phénomène inverse, c'est-à-dire quand on refroidit un alliage fondu. On observe alors deux points de solidification distincts, correspondant chacun à l'un des alliages mêlés. Au moment où le moins fusible se congèle et où il abandonne sa chaleur latente, le thermomètre devient stationnaire et ne reprend sa marche descendante qu'après cette congélation; mais il s'arrête de nouveau au moment où l'on atteint le point de solidification de l'alliage le plus fusible. Rudberg (¹), à qui l'on doit ces observations, a trouvé qu'avec deux métaux, tels que le plomb et l'étain par exemple, l'un des points de fusion, celui qui est le moins élevé, demeure fixe et égal à 187°, quelles que soient

(¹) Rudberg, *Annales de Poggendorff*, t. XVIII, p. 240; t. XIX, p. 125, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XLVIII, p. 353 (1831).

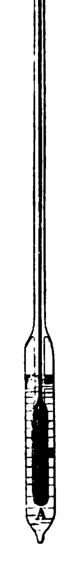
les proportions de plomb et d'étain combinées. Le second est variable au contraire avec la composition; mais il s'approche du premier et se confond avec lui quand la formule chimique de l'alliage converge vers $PbSn^3$. Alors la fusion se fait tout d'une pièce comme pour un corps simple. En ajoutant ensuite à $PbSn^3$ des proportions de plus en plus grandes d'étain ou de plomb, on voit reparaître le point de solidification variable qui s'élève de plus en plus, jusqu'à atteindre à la limite les points de fusion de l'étain ou du plomb. Rudberg conclut judicieusement de ces faits que l'alliage $PbSn^3$ est le seul qui ne se dédouble pas, et il le nomme l'*alliage chimique*. Des phénomènes semblables se retrouvent avec les autres métaux. Avec le plomb, le bismuth et l'étain, mêlés en proportions quelconques, on observe toujours un point fixe de 94° qui correspond à $PbSnBi^4$, et deux autres points mobiles qui dépendent de la composition et qui répondent à des alliages variables. Voici l'un des Tableaux de Rudberg :

Temps du refroidissement de 10° *en* 10°.

TEMPÉRATURE.	PLOMB.	Pb^3Sn.	$PbSn$.	$PbSn^3$.	$PbSn^{12}$.	ÉTAIN.
°	m s	m s	m s	m s	m s	m s
330	»	»	»	»	»	»
320	2.51	»	»	»	»	»
310	0.19	»	»	»	»	»
300	0.15	0.14	»	»	»	»
290	0.15	0.15	»	»	»	»
280	»	1.36	»	»	»	»
270	»	0.58	»	»	»	»
260	»	0.45	0.19	»	»	»
250	»	»	0.21	»	»	0.20
240	»	»	1.70	»	»	0.22
230	»	»	0.57	»	0.23	0.23
220	»	»	0.51	»	0.24	9.20
210	»	»	0.49	0.28	4.23	0.33
200	»	0.34	0.48	0.31	2.34	0.35
190	»	0.36	0.49	0.35	1.56	»
180	»	1.48	5.48	11.29	3.49	»
170	»	0.45	0.40	0.50	0.41	»
160	»	0.42	0.40	0.54	0.43	»

SURFUSION. — Nous avons dit que la température normale de solidification coïncide avec celle de la fusion. Toutefois un corps peut conserver l'état liquide jusqu'à une température très inférieure à celle de sa liquéfaction. Fahrenheit ([1]) remplit d'eau un ballon dont le col avait été effilé et fermé à la lampe, et, l'ayant exposé au froid, il put le maintenir pendant longtemps au-dessous de zéro sans que l'eau se congelât; mais, en cassant la pointe du ballon, il vit le liquide se solidifier à l'instant. Gay-Lussac ([2]) observa ensuite qu'en faisant refroidir de l'eau, dont la surface extérieure était protégée du contact de l'air par une couche d'huile, dans un vase soustrait à toute cause d'agitation, elle pouvait demeurer liquide jusqu'à — 12°; mais qu'en remuant l'appareil ou en faisant vibrer le vase, tout le liquide se prenait en masse solide. Despretz ([3]) vit le même effet se manifester dans des tubes thermométriques pleins d'eau. A mesure que la température baisse, le volume de cette eau augmente; mais elle peut rester liquide jusqu'à — 20°. Cependant il arrive toujours un moment où la masse se congèle tout à coup, et alors le tube se brise par suite d'une expansion subite du volume. On peut enfin très aisément répéter cette expérience avec l'appareil de la *fig.* 16. C'est un thermomètre ordinaire dont le réservoir B est enchâssé dans un tube de verre A qui contient de l'eau et qui est purgé d'air; on le refroidit dans un mélange réfrigérant jusqu'à — 10° ou — 12°, puis on le soulève, on l'agite brusquement et la solidification s'opère à l'instant.

Fig. 16.



Cette propriété n'est pas particulière à l'eau : on la retrouve aussi dans l'étain. On peut également conserver le phosphore liquide bien au-dessous de sa température de fusion normale

([1]) FAHRENHEIT, *Philosophical Transactions*, t. XXXVIII, p. 78; 1724.

([2]) GAY-LUSSAC, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXIII, p. 363; 1836.

([3]) DESPRETZ, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. V, p. 19; 1837.

de 44°,2, pourvu qu'on le fasse refroidir dans de l'eau non agitée. Le soufre fondu se maintient au même état jusqu'à la température ordinaire par un refroidissement tranquille et lent. M. Gernez [1] a obtenu ce résultat en maintenant les gouttelettes de soufre liquide au milieu d'une solution de chlorure de zinc assez concentrée pour avoir à peu près la même densité que le soufre.

La *fig.* 17 se rapporte à la disposition, indiquée par M. Gernez, pour réaliser commodément l'expérience de la surfusion du phosphore. Le phosphore, maintenu liquide sous une couche d'eau dans le tube A, au centre d'un ballon plein d'eau chaude, descend aisément à 30° sans se solidifier [2]. Un fragment de phosphore amorphe, qu'on projette alors dans le tube A, est impuissant à provoquer la solidification du phosphore, tandis que la solidification se produit immédiatement par l'addition d'une parcelle de phosphore ordinaire, ou par l'introduction d'une baguette de verre qui a été en contact avec du phosphore.

Fig. 17.



Cependant l'introduction d'une parcelle solide de même espèce n'est pas indispensable pour provoquer la solidification d'un liquide surfondu. Certaines actions mécaniques, telles que le frottement d'une baguette de verre parfaitement nette, que l'on tourne en l'appuyant contre le fond du vase, suffisent, en général, à provoquer la solidification. Un mouvement brusque imprimé au liquide peut amener le même résultat.

A l'instant où la solidification d'un liquide surfondu se produit, il y a toujours dégagement d'une quantité de chaleur sensible, qui peut être suffisante pour ramener le corps à sa température de fusion normale. Ainsi, dans les expériences de Fahrenheit, Gay-Lussac, etc., l'eau, qui est descendue à

(1) Gernez, *Journal de Physique*, 1re série, t. III, p. 18.

(2) On peut même, d'après M. Gernez, le maintenir liquide des semaines entières, pourvu que la température ne descende pas au-dessous de +10° et que l'on ait mis dans la couche d'eau du tube quelques gouttes d'acide azotique.

— 12° ou même à — 20°, se réchauffe en se solidifiant brusquement et remonte jusqu'à zéro. La plus grande partie de la chaleur latente normale de fusion se conserve donc dans le liquide surfondu, et se dégage instantanément par sa solidification.

On peut faire usage de cette propriété pour déterminer la température normale de fusion (1) t d'un corps surfondu. Le liquide sur lequel on opère, du soufre fondu par exemple, est placé dans un bain-marie à température $\theta < t$; un petit thermomètre placé au centre du liquide monte subitement, au moment où l'on provoque la solidification, à une température $t_1 \leq t$. On renouvelle l'expérience dans un bain-marie à température t_1 et l'on détermine une nouvelle température maximum t_2, et ainsi de suite, jusqu'à ce que, dans deux expériences consécutives, les températures maxima soient identiques. Elles se confondent alors avec la température t cherchée.

On voit, d'après ce qui précède, qu'il y a, pour un même corps, deux états d'équilibre distincts, qui peuvent se produire aux températures inférieures à celle de la solidification normale : l'état solide qui est un état d'équilibre parfaitement stable, et l'état liquide qui est de plus en plus instable à mesure que la température s'abaisse davantage. Nous retrouverons des phénomènes analogues dans l'étude des changements d'état de nature chimique.

CHANGEMENTS DE VOLUME PENDANT LA FUSION. — Supposons que l'on échauffe un solide déterminé. Il va d'abord se dilater et l'on pourra représenter son volume par les ordonnées d'une courbe en prenant pour abscisses les températures; cette courbe sera sensiblement une ligne droite. Après la fusion, le liquide se dilatera lui-même; son volume pourra se représenter également par une seconde ligne à peu près droite, et il est évident que celle-ci devra se raccorder avec la première au point de fusion. La question que nous allons examiner est de

(1) GERNEZ, *Sur la détermination de la température de solidification des liquides et, en particulier, du soufre* (*Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 212).

savoir comment ce raccordement se fait. Le corps éprouvera-t-il un changement de volume pendant la fusion? Ce changement sera-t-il brusque ou continu? Les droites qui représentent les volumes du liquide et du solide seront-elles situées sur le prolongement l'une de l'autre?

On pourrait étudier ces phénomènes par la méthode imaginée par Dulong pour mesurer la dilatation des solides et décrite Ier fascicule, p. 69, c'est-à-dire qu'après avoir introduit dans un réservoir un poids p de la substance à étudier, dont la densité est d, on achèverait de remplir le réservoir avec un poids p' d'un liquide de densité d', sans action sur la substance et qu'enfin on mesurerait le poids p'' du liquide expulsé, soit pendant que la substance se dilate à l'état solide, soit quand elle fond sans changer de température, soit enfin quand on la chauffe à l'état liquide; la dilatation totale x serait alors déterminée par la formule connue

$$\frac{p}{d}(1+x)+\frac{p'}{d'}(1+\Delta_t)-\left(\frac{p}{d}+\frac{p'}{d'}\right)(1+kt)=\frac{p''}{d'}(1+\Delta_t).$$

On peut en second lieu, et cette méthode est la plus pratique, remplacer la mesure des poids par l'observation des volumes, qui peut être effectuée d'une manière continue; on emploie des appareils analogues au thermomètre à tige et dans lesquels on enferme la substance à étudier, avec un excès de liquide; on observe le niveau de celui-ci dans le tube capillaire.

I. On reconnaît ainsi que la plupart des corps éprouvent une dilatation brusque pendant leur liquéfaction; en voici la valeur mesurée par M. H. Kopp [1] et exprimée en prenant pour unité le volume à zéro :

Phosphore	0,0343
Soufre	0,0500
Acide stéarique	0,1100
Stéarine	0,0496
$CaCl + 6HO$	0,0965

[1] Kopp, *Liebig's Annalen*, t. XCIII; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVII, p. 291; 1856.

Inversement, lorsque ces substances se solidifient par refroidissement, elles éprouvent un retrait. C'est pour cela que les basaltes sont divisés en prismes séparés et que le phosphore n'adhère pas aux tubes dans lesquels on le moule.

II. Il y a d'autres substances, au contraire, qui se contractent en se liquéfiant. Telle est la glace, qui, d'après Bunsen (1), se réduit aux 0,83 de son volume; tels sont encore l'antimoine, le bismuth et la fonte de fer. Il résulte de là que l'eau se dilate en se congelant et on le démontre directement par une expérience que l'on doit à Huygens (2). On prend un canon de pistolet dont on bouche la lumière; on l'emplit d'eau et on le ferme hermétiquement par un bouchon à vis disposé à cet effet. En refroidissant cet appareil dans un mélange réfrigérant, il ne tarde pas à se fendre avec un bruit sec, et l'on voit sortir de la fissure une lame de glace qui provient de l'intérieur. Ainsi non seulement il y a une dilatation pendant la congélation de l'eau, mais elle se fait encore en exerçant un effort considérable. On sait en outre que la fonte de fer, l'antimoine et le bismuth sont dans le même cas que l'eau, ce qui explique comment la fonte prend exactement l'empreinte des moules et comment le bismuth brise les tubes de verre dans lesquels on le coule. On sait également que la plupart des sels augmentent de volume en cristallisant, propriété qui a été mise à profit par Brard (3) pour reconnaître si les pierres sont gélives. Mais ces exemples constituent l'exception. Le cas général est celui des corps qui se dilatent par la fusion et se contractent par la congélation.

III. Il ne peut donc y avoir aucun doute sur le fait d'un changement de volume pendant le changement d'état; mais il reste à savoir s'il est absolument brusque ou s'il est continu. Cette question a été étudiée par G.-A. Ermann (4) et par M. H. Kopp (5); les expériences d'Ermann sont relatives à l'eau, au

(1) Bunsen, *Annales de Poggendorff*, t. CXLI; 1870.

(2) Huygens, *Histoire de l'Académie*; 1670.

(3) Brard, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXXVIII, p. 160; 1827.

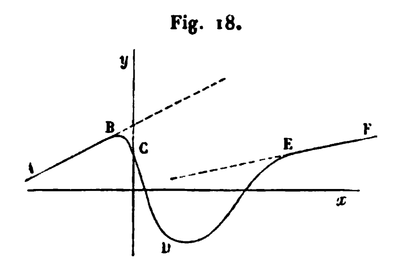
(4) G.-A. Ermann, *Annales de Poggendorff*, t. IX; *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XL, p. 167; 1829.

(5) H. Kopp, *Liebig's Annalen*, t. XCIII.

phosphore et à un alliage de 1 partie d'étain, 1 de plomb et 2 de bismuth.

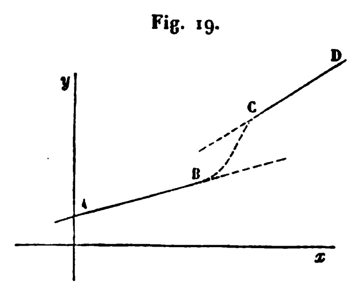
La glace prise au-dessous de zéro se dilate d'abord rapidement quand on l'échauffe; son coefficient moyen est 0,000037 et son volume peut se représenter, d'après Ermann, par une droite AB (*fig.* 18). Quand elle s'approche de son point de liquéfaction, qu'elle l'atteint et le dépasse, elle se contracte très rapidement d'abord, puis plus lentement, jusqu'au maximum de densité, qui correspond à 4° (point D); après quoi elle recommence à se dilater rapidement de D en E, puis cette dilatation se régularise et le volume est représenté par une droite EF, moins inclinée sur l'axe des x que AB et située au-dessous de cette ligne AB. M. Kopp a trouvé, et tout porte à admettre, qu'au voisinage de zéro la diminution de volume est bien plus brusque que ne l'a figuré Ermann.

Fig. 18.



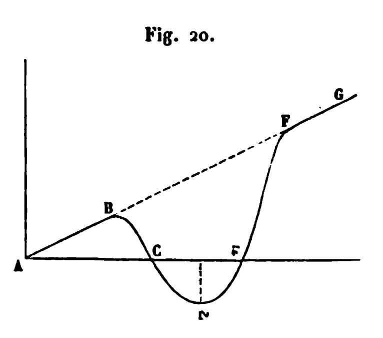
Le volume du phosphore solide est représenté jusqu'à la température de la fusion par une droite AB (*fig.* 19), et après la fusion par une seconde droite CD située au-dessus de la première et plus inclinée sur l'axe des x. Il n'a pas été possible à Ermann de déterminer la portion de courbe, probablement presque parallèle à Ay, qui raccorde les points B et C; elle doit offrir un point d'inflexion. Mais la position relative des lignes AB et CD montre qu'il y a une expansion pendant la fusion et que la dilatation du phosphore liquide est plus rapide que celle du phosphore solide. Les expériences de M. Kopp confirment ces résultats.

Fig. 19.



L'alliage fusible a offert plus d'intérêt (*fig.* 20). Avant la fusion, le volume est figuré par une ligne droite jusqu'au point B qui correspond à la température de 43°,7; après quoi il diminue et atteint un minimum placé en D à 68°,7; puis il augmente, arrive en E à la température de la fusion (93°,7), et il continue d'augmenter après cette fusion jusqu'en F, à 100°. Enfin, à des températures plus élevées, il est représenté par la droite FG, qui est située sur le prolongement de AB : par conséquent, la dilatation de l'alliage est la même à l'état liquide et à l'état solide; mais il y a une variation anormale et continue du volume au voisinage du point de fusion, et un maximum de densité pendant que le corps est solide.

Fig. 20.



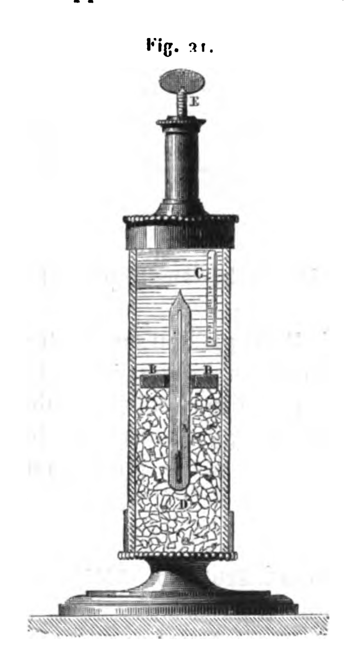
On voit par ces exemples, auxquels M. Kopp a pu en ajouter plusieurs autres, qu'il y a généralement une anomalie de la dilatation au voisinage de la fusion, et que le changement de volume n'est pas toujours aussi brusque qu'on aurait pu le penser, et qu'il paraît l'être effectivement dans le plus grand nombre des cas.

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA TEMPÉRATURE DE FUSION. — Guidé par des idées théoriques que nous exposerons dans la Théorie mécanique de la Chaleur, M. James Thomson (1) annonça que, pour les corps qui, comme la glace, diminuent de volume par la fusion, l'augmentation de la pression doit abaisser la température de fusion; tandis qu'elle doit l'élever pour les corps qui augmentent de volume, comme le blanc de baleine, par exemple.

(1) J. Thomson, *Transactions philosophiques de la Société royale d'Édimbourg*, t. XVI, et *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 76; 1852.

Sir William Thomson (¹) essaya de soumettre cette prévision théorique au contrôle de l'expérience, et il étudia la fusion de la glace au moyen de l'appareil représenté *fig.* 21. C'est un cylindre en verre dans lequel on peut développer des pressions énergiques par un piston à vis E, et qui contient de la glace concassée D, maintenue à la partie inférieure du vase par un anneau de plomb BB. Un thermomètre A, protégé par une enveloppe de verre résistante, donne la température de la glace fondante; un manomètre à air comprimé C mesure la pression à laquelle elle est soumise; enfin le reste de la capacité du cylindre est rempli d'eau. Sous la pression atmosphérique, le thermomètre marque zéro, qui est la température ordinaire de la glace fondante; mais il baisse quand on comprime l'eau intérieure. Il arrive à $-0^\circ,049$ et à $-0^\circ,129$ sous les pressions de 8^{atm} et $16^{atm},8$, ce qui prouve que le point de fusion de la glace s'abaisse quand la pression augmente.

Fig. 21.



En moyenne, pour un accroissement de pression de 1^{atm} ou de 10334^{kg} par mètre carré, l'abaissement de température produit est de $0^\circ,0075$. La théorie indique 0,006886, nombre presque identique à celui qui a été fourni par l'expérience directe.

M. Mousson (²) s'est proposé, non de faire des mesures absolues, comme Sir W. Thomson, mais de montrer par l'expérience

---

(¹) W. Thomson, *Philosophical Magazine*, 3ᵉ série, t. XXXVII, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXXV, p. 381; 1852.

(²) Mousson, *Annales de Poggendorff*, t. CV; *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVI, p. 252; 1859.

que le point de fusion de la glace peut être abaissé jusqu'à — 20° sous une pression suffisante. Il fit congeler de l'eau dans un tube d'acier au fond duquel il avait placé une pointe de cuivre qui se trouva ainsi incrustée sous la glace. Le tube fut alors fermé à sa partie supérieure par une pièce taraudée faisant l'office de piston, puis renversé, de façon que la pointe était sur le cylindre de glace; le tout fut entouré d'un mélange réfrigérant qui abaissa la température jusqu'à — 20°. On enfonça ensuite le piston d'environ 9^{mm}, ce qui, d'après M. Mousson, devait porter la pression intérieure à 13000^{atm}. Or, quand on ouvrit l'appareil, maintenu toujours à — 20°, on trouva que la pointe avait traversé la glace et se trouvait incrustée à sa base; il y avait donc eu liquéfaction pendant la pression.

Fig. 22.



On a vu que la glace diminue brusquement de volume lorsqu'elle se liquéfie, tandis que le blanc de baleine et la paraffine éprouvent au contraire une dilatation subite quand ils se fondent. M. Bunsen [1] chercha si, conformément à la formule de Thomson, ces propriétés inverses déterminent un changement inverse dans les températures de fusion sous diverses pressions. Il enferma du blanc de baleine ou de la paraffine dans la petite branche CD d'un siphon fermé (*fig.* 22); il remplit de mercure l'espace DEB, qui offre une large dilatation E, et il laissa au sommet un tube capillaire AB plein d'air et destiné à servir de manomètre. Quand on chauffait le réservoir E, le mercure se dilatait et faisait augmenter la pression intérieure, que l'on mesurait par la diminution du volume de l'air AB. On chauffait alors la paraffine CD, et l'on mesurait, sous des pressions croissantes, la température de sa fusion; on trouva qu'elle augmentait.

Voici les résultats trouvés par M. Bunsen :

---

(1) Bunsen, *Annales de Poggendorff*, t. LXXXI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV, p. 83; 1852.

Points de fusion.

Pression.	Blanc de baleine.	Pression.	Paraffine.
atm	o	atm	o
1	47,7	1	46,3
29	48,3	85	48,9
96	49,7	100	49,9
156	50,9		

Ces résultats sont bien dans le sens prévu par la théorie.

M. Hopkins (1) a obtenu des résultats analogues en observant la fusion du blanc de baleine, de la cire, de la stéarine, du soufre, comprimés dans un cylindre métallique, le moment de la fusion étant indiqué par la chute d'une balle de fer.

Voici les nombres de M. Hopkins :

Points de fusion.

Pression.	Blanc de baleine.	Cire.	Stéarine.	Soufre.
atm	o	o	o	o
1	51	64,5	72,5	107,0
519	60	74,6	73,6	135,2
792	80,2	80,2	79,2	140,5

PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES DE LA GLACE. — REGEL. — Deux morceaux de glace mis en contact se soudent aussitôt ensemble, même au sein de l'eau chaude. La réunion se fait d'autant plus vite que les fragments sont plus fortement pressés l'un contre l'autre. Si l'on fait flotter de petits fragments de glace dans un vase plein d'eau, on les voit se souder par leurs points de contact, et, en soulevant l'un, on peut traîner les autres à sa suite. Un bloc de glace peut être scié à l'aide d'un fil de fer tendu par deux poids; les deux fragments se soudent à mesure que le fil les a dépassés, et, quand les poids sont tombés à terre, on peut soulever le bloc par une de ses moitiés. On ne peut distinguer le plan de réunion que grâce à la réflexion que la lumière éprouve à sa surface.

M. Tyndall (2) comprime très fortement un morceau de

(1) HOPKINS, *Dingler's Polytechnische Journal*, t. CXXXIV, p. 314.

(2) TYNDALL, *Philosophical Transactions*, p. 213 et 1 (1858), et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVI, p. 122; 1859.

glace entre deux pièces de bois qui laissent entre elles une cavité lenticulaire. La glace se brise en une multitude de petits fragments; mais en quelques secondes ils se soudent entre eux, et la masse se transforme en une lentille transparente, parfaitement compacte et moulée exactement dans la cavité. En faisant passer successivement dans une série de moules de plus en plus courbes une barre droite de glace, on l'amène à l'état d'anneau. Avec d'autres formes, M. Tyndall a obtenu des figures plus complexes, mais toujours transparentes, comme si la glace était une substance plastique.

Pour expliquer cette plasticité apparente, on se fonde sur la propriété, établie au paragraphe précédent, que, quand la glace est comprimée, son point de fusion devient inférieur à la température de zéro : alors elle se liquéfie partiellement et il y a un abaissement de température produit par l'absorption de chaleur latente. L'eau comprimée et refroidie provenant de cette fusion est chassée dans les fissures; là sa pression diminue, son point de solidification remonte à zéro, elle se congèle de nouveau et ressoude les divers morceaux de glace. C'est en se fondant sur ces expériences que l'on explique aujourd'hui le mouvement des glaciers et la facilité avec laquelle ils se moulent dans les vallées qui leur servent de lit.

La glace n'est donc un corps plastique qu'en apparence; elle se distingue à cet égard des corps qui passent par l'état pâteux quand on les échauffe à pression constante.

Il est à remarquer que ces derniers corps, le verre par exemple, ne présentent pas de traces de cristallisation, tandis que la glace commune possède une structure cristalline que l'on peut mettre en évidence par l'expérience connue, dite des *fleurs de la glace*, et que l'on doit aussi à M. Tyndall [1].

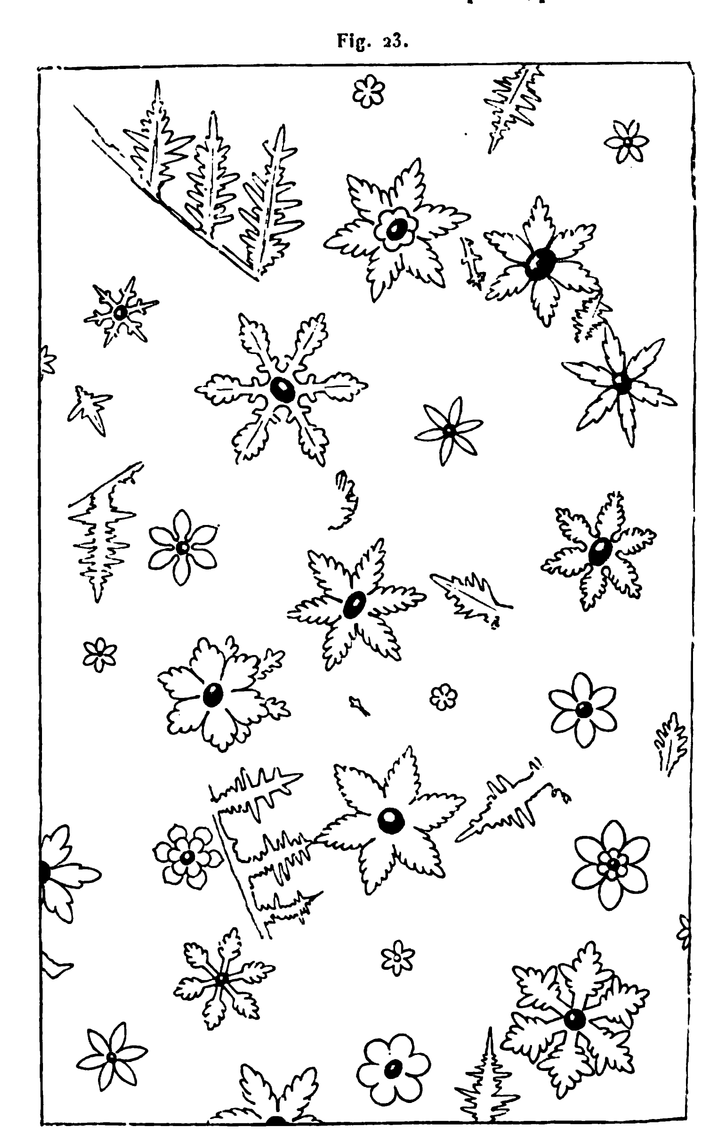
On prend une plaque de glace à faces parallèles et bien transparente, et l'on fait tomber sur elle un faisceau de rayons solaires; on projette sur un écran, à l'aide d'une lentille, une image agrandie de la plaque, et l'on ne tarde pas à voir se dessiner (*fig.* 23) des étoiles qui se détachent par un ton un peu plus clair que celui du fond et qui présentent en leur centre

---

(1) Tyndall, *loc. cit.*

une tache foncée. La chaleur solaire a provoqué la fusion des

Fig. 23.



cristaux de glace enchevêtrés dans la masse, et, comme l'in-

dice de réfraction de l'eau (1,33) est supérieur à celui de la glace (1,30), la forme des cristaux se détache, en projection, par une lumière un peu plus vive ([1]). La tache centrale est le vide laissé par suite de la diminution de volume qui accompagne la fusion.

On observerait des apparences inverses dans la lumière réfléchie par la glace. La tache centrale apparaît alors avec l'éclat de l'argent bruni, par suite de la réflexion totale qui s'opère à sa surface.

Points de fusion de divers corps ([2]).

Substances.	Températures.
Alcool absolu ([3])	−130°,5
Trichlorure de phosphore ([3])	−111,8
Sulfure de carbone ([3])	−110
Acide sulfhydrique	− 85*
Ammoniaque anhydre	− 80*
Acide sulfureux	− 78,9
— azotique monohydraté	− 50
Cyanogène	− 40
Mercure	− 39,5
Acide sulfurique monohydraté	− 34
Alcool amylique	− 23
Acide cyanhydrique	− 13,8
Essence de térébenthine	− 10
Acide hypoazotique	− 9
Brome	− 7,5
Eau de mer	− 2,5
Eau	0
Nitrobenzine	3
Benzine	7
Acide formique	8,2

([1]) L'eau forme dans la masse de glace qui l'emprisonne une lentille convergente; le vide, une lentille divergente.

([2]) D'après l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1885, p. 728-732, sauf pour les corps qui portent un renvoi spécial. Les nombres marqués d'un astérisque ne doivent être considérés que comme approchés.

([3]) D'après MM. Wroblewski et Olzewski, *Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 489; 1883.

Substances.		Températur
Acide acétique concentré		17
— sulfurique anhydre		25
— azotique anhydre		29
Gallium		30,5
Paraffine		43,7
Phosphore		44,2
Spermaceti		49
Stéarine		61
Cire blanche		68,7
Acide stéarique		70
Naphtaline		78
Sodium		90
Sucre de raisin		100
Iode		107
Soufre octaédrique (1) chauffé à	121°	117,4
	144°	113,4
	170°	112,2
	200° et au-dessus.	114,4
Urée		120
Perchlorure de phosphore		148
Sucre de canne		160
Lithium		180
Azotate d'argent		198
Arsenic		210
Sélénium		217
Étain		235
Bismuth		265
Succin		288
Chlorate de potasse		334
Plomb		335
Chlorure d'argent		350
Bromure d'argent		380
Antimoine		440
Iodure d'argent		450
Zinc		450*
Cadmium		500*
Tellure		525*
Aluminium		600*

(1) D'après M. Gernez, *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 213; 1876.

Substances.	Températures.
Bronze	900*
Argent (¹)	954
Or (¹)	1035
Cuivre (¹)	1054
Fonte de fer	1050-1200
Acier	1300-1400
Fer doux	1500-1600*
Palladium (¹)	1500
Platine (¹)	1775
Iridium (¹)	1950

CHALEUR LATENTE DE FUSION.

On appelle *chaleur latente de fusion* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse d'un corps, pris à l'état solide et à sa température de fusion normale, pour le faire passer à l'état liquide à la même température sous la pression constante de l'atmosphère. Nous allons nous occuper de la mesure expérimentale de la chaleur latente de fusion des corps.

1° **Cas des liquides.** — Pour mesurer la chaleur latente x d'un corps qui est liquide à la température ordinaire, on en prend un poids p que l'on oblige à se solidifier en le refroidissant jusqu'à t, et on le plonge dans un calorimètre contenant de l'eau préalablement échauffée à une température T, supérieure au point de fusion τ de la substance. Alors : 1° le corps se réchauffe jusqu'à ce point de fusion τ et absorbe $pC(t+\tau)$; 2° il fond et absorbe px; 3° enfin il se met en équilibre de température avec l'eau, qui prend une température finale θ, et il gagne $pC'(\theta-\tau)$. On a donc, en représentant par P le poids du calorimètre évalué en eau,

$$pC(t+\tau)+px+pC'(\theta-\tau)=P(T-\theta). \tag{1}$$

(¹) D'après M. Violle, *Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 81 ; 1880. Pour le palladium, le platine et l'iridium, les températures de fusion n'ont pas été mesurées directement, mais calculées par interpolation à l'aide des formules de la p. 41. A cet effet, on a mesuré la quantité de chaleur abandonnée par une masse connue de métal, immergée dans un calorimètre, à la température le plus rapprochée qu'il a été possible de son point de fusion.

Cette formule permettra de calculer x quand on connaîtra les chaleurs spécifiques C et C′ à l'état solide et à l'état liquide.

Pour faire comprendre les précautions qu'exige cette opération, nous étudierons en particulier le cas de l'eau.

CHALEUR LATENTE DE LA GLACE. — Person ([1]) employait pour calorimètre un vase en cuivre à surface nue reposant sur un trépied non conducteur et fermé par un couvercle, afin d'éviter les pertes de chaleur qui proviendraient de l'évaporation de l'eau. Un agitateur annulaire, soutenu par trois cordons qui traversent le couvercle, est mis en mouvement continuel par une horloge, et un thermomètre fixe, que l'on observe avec une lunette, plonge dans l'intérieur. Le poids d'eau p sur lequel on veut opérer est enfermé dans une petite bouteille en cuivre mince, qui porte un deuxième thermomètre à son centre et que l'on refroidit dans une enceinte entourée d'un mélange réfrigérant à — 20°. Au moment d'opérer, il suffit de soulever le couvercle du calorimètre, d'y introduire la bouteille refroidie, de suivre le mouvement ascendant du thermomètre qu'elle contient et la marche décroissante de celui qui est plongé dans le calorimètre. L'observation se divise en deux phases :

1° Après l'immersion de la bouteille, on laisse la glace se réchauffer pendant quelque temps, et, avant qu'elle ait commencé à se liquéfier, on observe simultanément, à un moment donné, sa température — t' et celle du calorimètre θ'. Alors l'équation (1) devient, en se simplifiant,

$$pC(t-t')=P(T-\theta').$$

2° L'opération se continuant, la glace fond, le mélange arrive à une température uniforme θ que l'on observe de nouveau, et l'on a

$$pC(t-\tau)+px+p(\theta-\tau)=P(T-\theta).$$

La première de ces équations fait connaître C. La seconde permet de calculer x. M. Person a trouvé

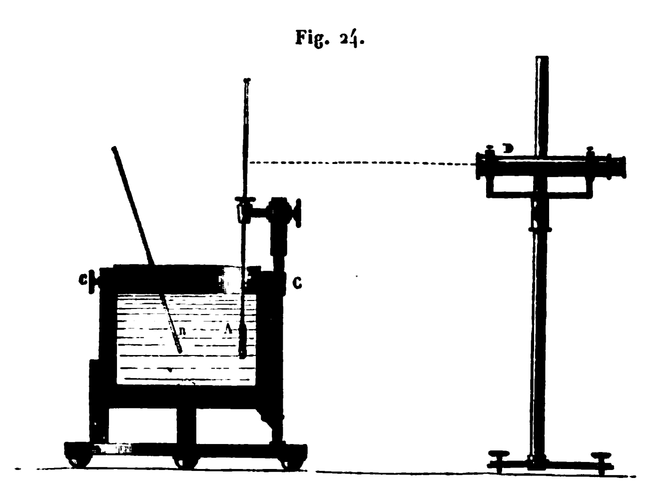
$$C=0,504,\quad x=80,02.$$

([1]) PERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 73; 1850.

Dans ces expériences la température du calorimètre a varié de 5 à 16°; par suite, la quantité prise pour unité de chaleur est la chaleur spécifique moyenne de l'eau vers 10°,5.

Nous avons exposé cette méthode la première, parce qu'elle est générale; mais, avant les expériences de M. Person, MM. de la Provostaye et Desains ([1]) en avaient exécuté d'autres que nous allons maintenant décrire. Le calorimètre avait la forme ordinaire (*fig.* 24). L'ayant rempli d'eau à 20° et placé sur une balance où il se refroidissait, ils ont d'abord observé les abais-

Fig. 24.



sements de température qu'il éprouve et les poids d'eau qui s'évaporent pendant une minute, pour chacune des valeurs moyennes successives de la température. Ces mesures préliminaires, reduites en Tables, serviront tout à l'heure pour corriger les expériences définitives des pertes d'eau dues à l'évaporation et des pertes de température produites à la fois par l'évaporation et par le rayonnement.

Cela fait, après avoir réchauffé le calorimètre à 20° et l'avoir replacé sur la balance, MM. de la Provostaye et Desains l'enlevaient au moment où il avait une température T et un

([1]) La Provostaye et Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 5; 1843.

poids réduit en eau P, et ils projetaient aussitôt dans l'intérieur un morceau de glace bien pure rapidement essuyée et séchée avec du papier joseph. Ils suivaient ensuite de minute en minute la marche décroissante de la température, qui devenait égale à θ quand la glace était entièrement fondue.

Cette glace, étant prise à la température initiale de zéro, ne se réchauffe pas avant de fondre; alors le terme en C disparaît de l'équation (1), qui devient, en faisant $\tau = 0$,

$$p(x + \theta) = P(T - \theta),$$
$$x = -\theta + \frac{P}{p}(T - \theta).$$

On déterminait le poids p de la glace en pesant le calorimètre immédiatement après l'observation de θ, et en retranchant du résultat le poids primitif P diminué du poids π de l'eau évaporée, qu'il était facile de calculer; car, si θ_1, θ_2, θ_3 désignent les températures moyennes pendant chacune des minutes écoulées entre les deux pesées, on connaît, par les expériences préliminaires qui ont été exécutées, le poids que le calorimètre a perdu pendant chacun de ces intervalles, et, en faisant la somme, on trouve π.

On voit, par la formule précédente, que pour calculer x il faut connaître la valeur absolue de θ, ce qui exige que l'on ait vérifié le zéro du thermomètre. On voit aussi que les erreurs commises dans la mesure de $T - \theta$ sont multipliées par $\frac{P}{p}$, et, comme le poids de l'eau P est toujours au moins 10 fois plus grand que celui de la glace p, une erreur de $\frac{1}{10}$ de degré sur $T - \theta$ changerait la valeur de x de 1^{cal}. On eut soin d'employer un thermomètre qui marquait $\frac{1}{100}$ de degré.

Enfin, dans ces expériences, comme dans celles de Person, le calorimètre perd de la chaleur, soit par le rayonnement, soit par l'évaporation; mais les variations de température qui en résultent peuvent toujours être représentées, pendant chaque minute, par

$$\Delta\theta = A(\theta - t).$$

A étant connu par les expériences préliminaires, et les tem-

pératures du calorimètre ayant été observées de minute en minute pendant la fusion de la glace, on calculait les valeurs de $\Delta\theta$, et leur somme $\Sigma\Delta\theta$, ajoutée au maximum trouvé, donnait la véritable température finale qu'on aurait observée si les causes de refroidissement n'avaient pas existé. C'est la méthode de correction que nous avons exposée en détail précédemment.

MM. de la Provostaye et Desains ont trouvé pour x la valeur 79,25.

Plus récemment, M. Bunsen a déterminé la chaleur latente de fusion de la glace au moyen du calorimètre que nous avons décrit (p. 22*). Il mesure d'abord la densité de la glace à zéro, à l'aide d'une sorte de thermomètre à poids, contenant du mercure, et dans lequel il fait congeler un poids connu d'eau distillée, privée d'air par l'ébullition. Le petit réservoir à mercure étant alors adapté au thermomètre, après avoir été pesé, on provoque la fusion de la glace; du mercure rentre dans le thermomètre, et l'on évalue la diminution de volume éprouvée par la glace en passant à l'état d'eau à zéro, dont la densité est exactement connue, par l'augmentation de poids du réservoir; on en déduit la densité de la glace. M. Bunsen a trouvé ainsi $d = 0,91674$, avec trois décimales exactes.

Cela posé, quand on fournit n calories au calorimètre de Bunsen, on produit la fusion de $\frac{n}{l}$ kilogrammes de glace; la diminution de volume v correspondante s'évalue par l'observation du mouvement de la colonne de mercure dans le tube calibré SD (*fig.* 9). On a donc, pour déterminer l, l'équation

$$\frac{n}{l}\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{e}\right) = v;$$

e représente la densité de l'eau à zéro. M. Bunsen trouve pour l la valeur

$$l = 80,03.$$

L'unité à laquelle ce nombre est rapporté est la chaleur spé-

(1) Bunsen, *Annales de Poggendorff*, t. CXLI, et *Archives de Genève*, t. XI. *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 66; 1871.

cifique moyenne de l'eau de zéro à 100°. Si l'on admet avec Regnault que cette chaleur spécifique est égale à $1^{cal},005$, on trouve, pour valeur de la chaleur latente l, rapportée à la calorie,

$$l = 80,43.$$

Mais si l'on admet, avec M. Jamin (1), que la chaleur spécifique moyenne de zéro à 100° est donnée par la formule

$$\frac{Q_{100}}{100} = 1 + \frac{0,00110.100}{2} + \frac{(0,00110.100)^2}{3} = 1,059,$$

on obtient une valeur de l trop grande pour être acceptée, car elle surpasserait de quatre unités environ les nombres fournis par toutes les déterminations qui peuvent passer pour sensiblement exactes. La raison de ce désaccord est encore à trouver (2).

Nous admettrons, d'après Person (3) et Hess (4), que la chaleur latente de fusion de la glace est égale sensiblement à 80^{Cal}.

2° **CAS DES SOLIDES.** — Pour mesurer la chaleur latente des corps qui sont solides à la température ordinaire, on commence par les liquéfier et même à les porter à une température t notablement supérieure à leur point de fusion ; puis on les plonge dans un calorimètre dont on suit le réchauffement jusqu'à ce qu'il atteigne la température maximum finale θ. Alors ce calorimètre gagne $P(\theta - P)$, et le corps perd : 1° $pC'(t-\tau)$ en se refroidissant, à l'état liquide, jusqu'à son point τ de solidifica-

(1) *Voir Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 661 ; 1870.

(2) Si l'on applique la formule de M. Jamin aux expériences de Lavoisier, qui avaient fourni pour l la valeur 75, on trouve, pour l'expression en calories de la chaleur latente,

$$l = 75.1,059 = 79,425,$$

nombre parfaitement d'accord avec les expériences de MM. de la Provostaye et Desains.

Il semblerait toutefois que les expériences de Bunsen comportent plus de précision que celles de Lavoisier et Laplace. (*Voir*, pour les expériences de Lavoisier et Laplace, *Mémoires de l'Académie des Sciences* ; 1780.)

(3) PERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXX, p. 73 ; 1850.

(4) HESS, *Mélanges de Chimie et de Physique*, tirés du *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. Ier.

tion; 2° la chaleur latente px en se solidifiant; 3° $pC(\tau-\theta)$ en se refroidissant, à l'état solide, de τ à θ. On a donc

$$pC'(t-\tau)+px+pC(\tau+\theta)=P(\theta-T).$$

C'est par cette méthode générale que Person a opéré. Il se servait du calorimètre que nous avons déjà décrit; il échauffait le corps dans une bouteille en cuivre mince, et corrigeait par la loi de Newton la température finale observée θ. Il a étudié un grand nombre de substances dont Regnault avait mesuré la capacité C à l'état solide, mais dont il fallait trouver la chaleur spécifique C' à l'état liquide. Pour cela il faisait deux opérations, en portant le corps à deux températures initiales t et t' aussi différentes que possible, et il avait les deux équations suivantes qui permettent de calculer C' et x:

$$pC'(t-\tau)+px+pC(\tau-\theta)=P(\theta-T),$$
$$pC'(t'-\tau)+px+pC(\tau-\theta')=P(\theta'-T).$$

Voici quelques-uns des résultats de Person :

	POINT de fusion.	CHALEUR SPÉCIFIQUE		CHALEUR LATENTE	
		C.	C'.	observée.	calculée.
Eau	0,0°	0,504	1,000	79,25	79,20
Phosphore	44,2	0,1788	0,2045	5,034	5,243
Soufre	115,2	0,2026	0,234	9,368	9,350
Azotate de soude	310,5	0,2782	0,413	62,975	63,4
Azotate de potasse	339,0	0,2387	0,332	47,371	46,462
Chlorure de calcium	"	0,545	0,555	40,70	39,58
Phosphate de soude	36,1	0,407	0,749	66,80	66,48
Azotate de pot. et de soude	220,0	0,235	0,352	51,4	44,5
Étain	237,7	0,0562	0,0637	14,252	"
Bismuth	266,8	0,0308	0,0363	12,640	"
Plomb	326,2	0,0314	0,0402	5,369	"
Zinc	415,3	0,0955	"	28,13	"
Argent	"	0,05701	"	21,07	"
Mercure	"	"	0,0333	2,83	"
$Bi^2Pb^2Sn^2$	96,0	0,0356	0,0389	4,496	"
Bi^2PbSn^2	94,0	0,049	0,0422	4,687	"

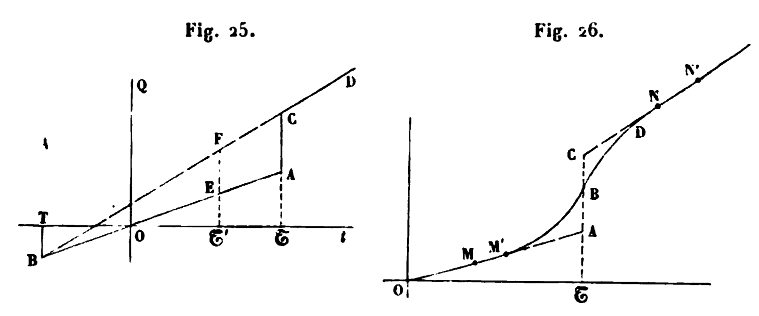
LOI EMPIRIQUE DE PERSON. — Les nombres *calculés* de la dernière colonne ont été obtenus par Person à l'aide d'une formule empirique liant la chaleur latente de fusion L aux chaleurs spécifiques C du solide et C′ du liquide.

Cette formule, que nous discuterons plus tard, conduirait à admettre que, pour tous les corps, la chaleur latente de fusion deviendrait nulle à —160°.

En attribuant à C et C′ des valeurs constantes, égales à celles que possèdent ces coefficients dans le voisinage du point normal de fusion, et en appliquant sa formule empirique, Person put calculer la chaleur latente normale de corps pour lesquels l'observation directe était impossible. Mais, de son propre aveu, cette méthode conduit à des résultats inexacts quand on l'applique aux métaux ordinaires.

Pour ces derniers corps et pour tous ceux qui, comme le potassium, passent par l'état pâteux, la constance de la chaleur spécifique, dans le voisinage du point de fusion, ne peut plus être admise, et la loi de l'absorption de la chaleur, qui serait représentée, dans l'hypothèse de Person, par la ligne brisée OACD (*fig.* 25), dont la portion OA se rapporte à l'état solide, la por-

Fig. 25. Fig. 26.



tion CD à l'état liquide, enfin AC au changement d'état, correspond, dans le cas qui nous occupe, à une courbe continue OBDN (*fig.* 26); l'absorption de la chaleur latente se fait en quelque sorte peu à peu, et il y a continuité de l'état solide à l'état liquide.

(¹) PERSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XXI, p. 245; t. XXIV, p. 129, et t. XXVII, p. 250; 1847 à 1849.

Chaleurs latentes de fusion moléculaires (¹).

NOMS.	FORMULES.	ÉQUIVALENTS.	TEMPÉRAT. de fusion.	CHALEURS de fusion.	OBSERVATEURS.
			°	cal	
Brome	Br	80	− 7,3	130	Regnault.
Iode	I	127	+ 113,6	1490	Id.
Soufre	S	16	+ 113,6	150	Person.
Phosphore	Ph	31	44,2	150	Id.
Mercure	Hg	100	− 39,5	280	Id.
Plomb	Pb	103	+ 335	530	Id.
Bismuth	Bi	210	+ 265	2600	Id.
Étain	Sn	59	+ 235	840	Id.
Gallium	Ga	35	+ 30	660	Berthelot.
Cadmium	Cd	56	+ 500	650	Person.
Argent	Ag	108	+ 954	230	Id.
Platine	Pt	98,6	+ 1775	2680	Violle.
Palladium	Pd	53	+ 1500	1900	Id.
Eau	HO	9	+ 0	715	Desains.
Acide azotique anhydre	AzO^5	54	+ 29,5	4140	Berthelot.
— monohydraté	AzO^5HO	63	− 47	600	Id.
— sulfurique monohydraté	SO^3HO	49	+ 8	430	Id.
— bihydraté	SO^4H, HO	58	+ 8,8	1840	Id.
Naphtaline	$C^{20}H^8$	128	+ 79	4600	Alluard.
Glycérine	$C^6H^8O^6$	92	+ 17	3900	Berthelot.
Acide formique	$C^2H^2O^4$	46	+ 8,2	2430	Id.
— acétique	$C^4H^4O^4$	60	+ 17	2500	Id.
Benzine	$C^{12}H^6$	78	+ 4,5	2270	Pettersen.
Nitrobenzine	$C^{12}H^5AzO^4$	123	+ 3	2740	Id.
Phénol	$C^{12}H^6O^2$	94	+ 42	2340	Id.
Azotate de soude	AzO^5, NaO	85	+ 333,5	5500	Person.
— de potasse	AzO^5, KO	101	+ 306	4900	Id.
Chlorure de calcium hydr.	$CaCl, 6HO$	109,5	+ 28,5	4460	Id.
Phosphate de soude hydr.	$PhO^8Na^2H, 24HO$	358	+ 36	23900	Id.
Hyposulfite de soude hydr.	$S^2O^3Na, 5HO$	124	+ 48	4700	Trentinaglia.

(¹) D'après l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1885, p. 698.

Les températures de ce Tableau ont été indiquées par les auteurs des mesures calorimétriques; elles ne concordent pas toutes exactement avec celles du Tableau des points de fusion, p. 107*.

CHAPITRE V.

ÉVAPORATION. — ÉBULLITION.

Le passage de l'état solide à l'état liquide s'accomplit, pour chaque corps, à une température caractéristique, ou du moins les variations de la pression extérieure n'exercent sur ce phénomène qu'une influence très faible. Il n'en est pas de même pour le passage de l'état liquide à l'état gazeux. Nous avons vu précédemment que, dans le vide, la vaporisation des liquides est immédiate quelle que soit la température, et se limite seulement lorsque la vapeur émise par le liquide a atteint une certaine pression, qu'on nomme sa *force élastique maximum* à cette température. Dans une atmosphère gazeuse, les liquides s'évaporent aussi à toute température, mais avec plus de lenteur, bien que la force élastique maximum de la vapeur soit la même que dans le vide. N'ayant pu séparer l'étude de la dilatation des vapeurs de celle de la dilatation des gaz (*voir* Ier fascicule), nous avons acquis déjà ces notions élémentaires, qu'il s'agit maintenant de compléter. Nous allons d'abord étudier avec détail les diverses circonstances que peut présenter le phénomène de l'évaporation.

Évaporation dans une atmosphère illimitée. — L'évaporation des liquides s'effectue exclusivement par leur surface libre.

La vapeur formée est un fluide élastique qui se diffuse dans l'atmosphère ambiante, et de deux choses l'une : ou bien cette atmosphère est limitée, et alors l'évaporation s'arrête dès que la vapeur a atteint sa force élastique maximum; ou bien elle est illimitée, et alors l'évaporation est un phénomène continu dont il y a lieu d'étudier les circonstances particulières.

Supposons d'abord que l'atmosphère illimitée, contiguë à la surface libre du liquide, soit en repos. A mesure qu'une nouvelle quantité de vapeur se produit et pénètre dans la couche d'air la plus voisine, cette couche cède une partie de la vapeur qu'elle contenait déjà à la couche immédiatement supérieure, celle-ci à une autre, et ainsi de suite; le phénomène est bientôt soumis à un régime uniforme, tel que chaque couche cède à chaque instant autant de vapeur qu'elle en reçoit.

La vitesse constante de cette évaporation dépend d'une multitude de circonstances, à savoir : 1° de la quantité de vapeur uniformément répandue dans l'atmosphère ambiante ou, ce qui revient au même, de sa force élastique f; 2° de la force élastique H de cet air; 3° de la température du liquide qui s'évapore; 4° de la température de l'air ambiant; 5° de la surface offerte à l'évaporation. Il est évident que les lois générales du phénomène ne peuvent être que très compliquées, et que, pour arriver à les connaître, il faut se placer d'abord dans les cas les plus simples qui peuvent s'offrir à l'expérimentation.

C'est ce que fit Dalton (1). Le liquide qu'il étudiait était placé dans un vase plat, de surface assez large pour qu'on pût la considérer théoriquement comme à peu près indéfinie. Quand cette condition est réalisée, il est évident que le poids de vapeur formé par minute doit être proportionnel à la surface S offerte à l'évaporation, et c'est ce que Dalton put constater en faisant varier la section des vases et en déterminant la quantité dont leur poids avait varié, par suite de l'évaporation, au bout d'une même durée.

La formation de la vapeur est accompagnée d'une absorption de chaleur latente; par suite, un liquide qui s'évapore à l'air, et auquel on ne fournit pas de chaleur de l'extérieur, se refroi-

(1) Dalton, *Annales de Gilbert*, t. XV.

dit au-dessous de la température ambiante. Dalton opérait en général à des températures assez basses pour que cet abaissement de température fût négligeable, et alors on pouvait considérer l'air et le liquide comme étant à la même température t; à cette température correspond une force élastique maximum F, et l'on sait que, si la force élastique f de la vapeur contenue dans l'atmosphère ambiante est égale à F, il n'y a pas d'évaporation. Le poids P de liquide évaporé par seconde est donc une fonction de la différence $F - f$, qui s'annule pour $F - f = 0$. Dans des limites suffisamment étroites, P sera proportionnel à cette différence, et c'est ce qui eut lieu dans toutes les expériences de Dalton.

Enfin, puisque l'évaporation se fait, dans le vide, avec une excessive rapidité, et qu'elle est plus lente dans l'air, le poids P est une fonction de la pression H de l'air, variant en sens inverse de cette quantité. Dalton a trouvé qu'elle varie en raison inverse de H. Désignant par B une constante, qui peut *a priori* dépendre à la fois de la nature du liquide et de celle du gaz qui forme atmosphère, on peut résumer les diverses lois expérimentales de Dalton par la formule

$$P = \frac{BS}{H}(F - f). \tag{1}$$

Ajoutons que Dalton, ayant opéré sur l'eau et sur l'alcool, trouva pour B la même valeur; c'est-à-dire que, dans l'air sec, par exemple ($f = 0$), la vitesse de l'évaporation de l'eau et de l'alcool à température égale était proportionnelle à la force élastique maximum du liquide considéré. En admettant cette loi, on voit que les liquides les plus aisément évaporables sont ceux qui ont le point d'ébullition le plus bas. Par exemple, le mercure, qui bout à 350°, ne s'évapore que très lentement, et l'on n'a pu constater directement l'évaporation de l'acide sulfurique, dont le point d'ébullition est à 325°.

Dalton avait opéré entre zéro et la température d'ébullition normale des liquides qu'il employait; et, bien que, pour des températures voisines de celle de l'ébullition, la température du liquide soit certainement différente de celle de l'atmosphère ambiante, il a trouvé que la formule (1) continuait à s'appliquer.

Il est évident toutefois que, si l'on s'écarte par trop des conditions théoriques, les lois de Dalton doivent cesser d'être exactes. Ainsi ce physicien a constaté que, dans l'air agité, l'évaporation est plus rapide que dans l'air sec : il lui suffit de placer un vase plein d'eau, tantôt dans une chambre fermée, tantôt sous le manteau d'une cheminée où se produisait un tirage qu'on augmentait encore en ouvrant les fenêtres. Ce résultat est facile à interpréter; car, la couche d'air en contact immédiat avec le liquide étant fréquemment renouvelée, il s'opère, en outre de la diffusion, un transport mécanique de la vapeur, et celle-ci doit être fournie par le liquide en plus grande abondance. Cependant, malgré la différence des conditions, Dalton a trouvé que la formule (1) s'applique au cas de l'atmosphère agitée, en y remplaçant le coefficient fixe B par un coefficient B′, qui augmente, avec la rapidité du courant d'air, suivant une loi inconnue.

Quand on rétrécit par trop la surface S d'évaporation, la formule (1) n'est plus applicable. M. Gernez (1) d'une part, M. Stefan (2) de l'autre, ayant étudié l'évaporation des liquides dans des tubes étroits, sont arrivés, relativement à l'influence du diamètre, à des lois différentes, ce qui tient probablement à la différence des conditions dans lesquelles ils ont opéré.

ÉVAPORATION DES LIQUIDES SURCHAUFFÉS. — Quand on chauffe un liquide volatil à une température élevée, en prenant toutes les précautions nécessaires pour l'empêcher de bouillir, l'évaporation est extrêmement rapide; et, dans ce cas, le froid produit est suffisant pour maintenir le liquide à une température notablement inférieure à celle du bain-marie, dans lequel on chauffe un tube qui le contient. Ainsi, d'après M. Gernez (3), dans un tube de $0^m,014$ de diamètre, chauffé à 80°, la température du sulfure de carbone n'a pas dépassé 72°.

Quant aux vitesses d'évaporation, on peut les mesurer en traçant sur le tube où est contenu le liquide deux traits de

(1) GERNEZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV; 1876.
(2) STEFAN, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XLVI; 1873.
(3) GERNEZ, *Journal de Physique théorique et appliquée*, t. III, p. 241; 1874.

repère α et β, et en déterminant le temps que met le liquide à baisser de α en β. Ces vitesses suivent encore la loi de Dalton jusqu'à des températures supérieures d'au moins 30° à la température normale d'ébullition, c'est-à-dire que la vitesse d'évaporation demeure toujours proportionnelle à l'excès F — H de la force élastique maximum F de vapeur, sur la pression H, égale à la pression atmosphérique, qu'exerce à la surface du liquide la vapeur qui remplit le tube.

A des températures plus hautes, les vitesses d'évaporation croissent moins vite que ne l'indiquerait la loi; mais il faut remarquer que nous sommes bien loin des conditions théoriques, et que de nombreuses causes perturbatrices interviennent ici pour masquer la loi du phénomène.

PHÉNOMÈNES PRODUITS DANS LES VASES TRÈS CHAUDS. — Quand on chauffe une capsule métallique jusqu'à une température très élevée et qu'on y projette quelques gouttes d'eau avec une pipette, elles n'entrent point en ébullition; on les voit se réunir en un globule qui est sphérique s'il y a peu d'eau, et qui est de plus en plus aplati quand on en met davantage. L'aspect et la forme de cette eau rappellent ceux du mercure ou des liquides placés dans des vases qu'ils ne mouillent pas.

Fig. 27.



L'expérience se fait ordinairement avec un éolipyle BB (*fig.* 27). On l'échauffe au moyen d'une lampe CE et il projette par le tube BD un jet de vapeur d'alcool qui s'enflamme et qui est capable d'échauffer jusqu'au rouge la capsule A que l'on place au-dessus.

Toutes les substances connues se comportent comme l'eau, quelle que soit leur volatilité. L'acide sulfureux et l'acide carbonique liquides persistent eux-mêmes, sans bouillir, au milieu

de creusets qu'on peut porter au rouge blanc. Mais, s'il n'y a pas d'ébullition, il y a toujours une évaporation, comme on peut s'en convaincre en remarquant que, dans ces conditions, les acides sulfurique et azotique répandent des fumées blanches et l'iode des vapeurs violettes, que l'alcool et l'éther se maintiennent entourés de flammes, et que le globule du liquide, quel qu'il soit, diminue peu à peu de grosseur jusqu'à disparaître. Cependant l'évaporation est beaucoup moins active qu'on ne serait porté à le supposer d'après les expériences précédentes sur l'évaporation des liquides surchauffés. On s'en rendra compte d'après les expériences suivantes :

M. Boutigny (1), auquel on doit de très nombreuses recherches sur le sujet qui nous occupe, plongea un thermomètre très petit au sein du liquide contenu dans la capsule. Bien qu'on ne puisse savoir si ce thermomètre indique réellement la température du liquide, car il est exposé de toutes parts à des rayonnements qui doivent le suréchauffer, M. Boutigny a néanmoins constaté ce fait général, que les liquides placés dans les circonstances particulières qui nous occupent s'y trouvent toujours à une température plus basse que leur point d'ébullition.

Depuis cette époque M. Berger (2) a obtenu des globules d'eau de plus d'une livre; un thermomètre qu'il promenait dans leur intérieur marquait de 96 à 98° au fond, et environ 90° au sommet des globules.

M. Boutigny a montré qu'une goutte d'eau introduite au sein d'une masse d'acide sulfureux liquide, dans une capsule de platine chauffée au rouge, se congèle immédiatement. Faraday, remplaçant l'acide sulfureux par l'acide carbonique solide et l'eau par le mercure, congela ce métal.

Dans ces diverses expériences le liquide n'est pas en contact avec la paroi chaude. Il en est séparé par une couche de vapeurs très peu diathermanes, et la chaleur qui les traverse suffit seu-

---

(1) BOUTIGNY, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 350; t. XI, p. 16; t. XXVII, p. 54, et t. XXVIII, p. 178. *Voir* aussi *Nouvelle branche de Physique*, ou *Études sur les corps à l'état sphéroïdal;* Paris, 1847.

(2) BERGER, *Annales de Poggendorff*, t. CXIX, p. 594; 1863.

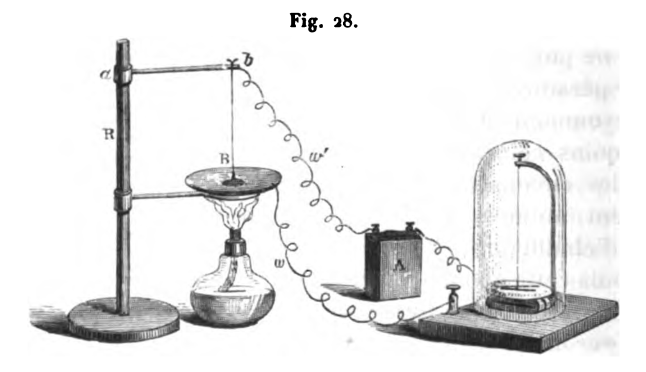


lement à entretenir l'évaporation très modérée que nous avons constatée.

Ces vapeurs se dégagent irrégulièrement par la face inférieure du globule, le chassent et le promènent dans tous les sens, et, toutes les fois qu'il a une grosseur moyenne, il demeure sensiblement fixe; mais il éprouve des mouvements vibratoires qui changent périodiquement sa forme, et l'œil qui saisit seulement l'enveloppe des contours successifs lui attribue la figure d'un polygone étoilé.

Poggendorff a constaté directement l'intervalle qui sépare le liquide du solide incandescent par une expérience de cours très élégante (*fig.* 28). Le courant d'une pile A de plusieurs élé-

Fig. 28.



ments, dont l'un des pôles est en relation par la tige B*b* avec le centre du globule (formé d'un liquide conducteur, l'eau ordinaire par exemple), tandis que l'autre pôle est rattaché à la capsule par le fil *w*, n'est pas transmis à travers la couche de vapeur mauvaise conductrice. On peut s'en convaincre en interposant dans le circuit soit un galvanomètre, soit une sonnerie électrique. Le courant ne commence à passer que quand on laisse refroidir la capsule à une température assez basse pour que le liquide puisse la toucher.

On peut aussi constater l'existence de l'espace vide entre une plaque métallique chauffée au rouge et une goutte de liquide, en plaçant l'œil au niveau de la plaque et regardant, par-dessous la goutte, la lumière émise par un objet brillant,

tel qu'une fenêtre éclairée ou une flamme. On peut aussi répéter les expériences de M. Boutigny dans une capsule percée ou sur une toile métallique, sans que le liquide passe au travers. Enfin on peut en quelque sorte retourner les expériences qui précèdent de la manière suivante, indiquée aussi par M. Boutigny. Après avoir échauffé jusqu'au rouge une masse de cuivre suspendue à un fil métallique, on la plonge subitement dans un vase de verre contenant de l'eau à 99° environ. Il n'y a point d'ébullition, et l'on voit distinctement une enveloppe gazeuse entre le métal et le liquide : cet état de choses persiste tant que la sphère n'est pas refroidie jusqu'à 140°; mais, aussitôt qu'elle arrive à ce point, le contact se rétablit et l'ébullition se fait tout à coup avec une explosion si vive que le vase est souvent brisé.

Il reste à expliquer pourquoi les liquides ne mouillent pas les parois chaudes. Nous avons affaire ici à un phénomène capillaire. M. Wolf [1] a montré que, si la température s'élève progressivement, l'ascension de l'eau dans les tubes capillaires diminue, d'où il suit qu'elle doit devenir nulle et se changer ensuite en dépression. Par conséquent, le ménisque terminal, d'abord concave, devient ensuite convexe, comme pour le mercure, et les liquides cessent de mouiller les vases quand ceux-ci sont suffisamment échauffés.

Nous avons maintenant la clef de ces phénomènes, et le lecteur s'expliquera sans peine les expériences suivantes, que nous nous bornons à signaler.

Après avoir mouillé sa main avec de l'éther, on peut la plonger dans du plomb fondu et n'éprouver qu'une sensation de froid. On peut même, sans courir aucun danger de plus, passer le doigt à travers un jet de fonte de fer ou le tremper dans un bain d'argent en fusion, pourvu qu'on l'ait préservé en le mouillant avec de l'acide sulfureux, et à la condition de ne pas prolonger l'immersion au delà du temps nécessaire pour l'évaporation de ce liquide.

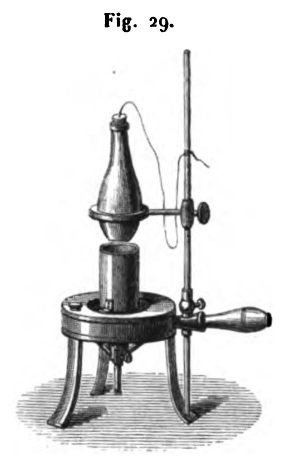
Quand une chaudière à vapeur a été alimentée pendant longtemps avec de l'eau ordinaire ou de l'eau de mer, et qu'il s'est déposé à l'intérieur une couche terreuse épaisse et peu

---

(1) Wolf, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 230; 1857.

conductrice de la chaleur, les parois métalliques doivent être chauffées presque jusqu'au rouge pour que la vapeur puisse se former, et si le dépôt vient à se briser, l'eau se trouve en contact avec du fer surchauffé. Alors les phénomènes que nous venons d'étudier se produisent, la quantité de vapeur produite diminue; mais un danger d'explosion est imminent; car, lorsque la chaudière se refroidira jusqu'à 140°, une ébullition instantanée se développera, et avec une telle énergie que les issues de sûreté deviendront insuffisantes. Pour montrer cet effet, autant qu'on peut le faire par une expérience inoffensive, M. Boutigny a fait construire une petite chaudière qu'on chauffe par une lampe (*fig.* 29). Quand elle est arrivée vers 300° ou 400°, on y verse de l'eau qui n'y bout pas, on la ferme avec un bouchon qu'on appuie fortement et on laisse refroidir. A 140°, l'ébullition développe instantanément une grande masse de vapeur, et le bouchon est projeté.

Fig. 29.



ÉBULLITION.

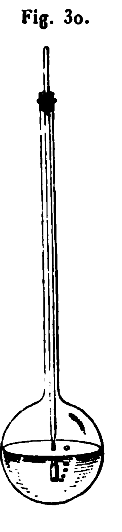
ÉVAPORATION AU SEIN D'UNE MASSE LIQUIDE. — Introduisons au sein d' unemasse liquide une bulle d'air dont le volume ne soit pas trop petit. L'évaporation du liquide s'effectuera par toute la surface de cette bulle d'air, jusqu'à ce que la vapeur ait atteint à son intérieur la force élastique maximum correspondant à la température et aux conditions de l'expérience. La bulle augmentera de volume, et la poussée qu'elle éprouve de la part du liquide ambiant pourra devenir suffisante pour la détacher du solide auquel elle adhère. Elle viendra alors crever à la surface du liquide.

La *fig.* 30 représente cette expérience sous la forme que lui a donnée M. Gernez (1) : une petite cloche située à l'extrémité

(1) GERNEZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 335; 1875.

d'une longue tige de verre contient une bulle d'air et plonge au milieu d'une masse liquide que l'on échauffe progressivement. La bulle augmente de volume jusqu'à remplir entièrement la cloche, puis elle déborde, se rompt, et la petite bulle rendue libre se dégage : une deuxième lui succède et ainsi de suite. Une bulle d'air dont le volume primitif était de 1^{mmc} peut ainsi entretenir pendant vingt-quatre heures le dégagement de vapeur et produire plus de 500000 bulles de 5^{mm} de diamètre sans qu'aucune autre bulle se soit produite en tout autre point de la paroi du vase.

Fig. 30.



Si l'on fait abstraction de la pression très faible que conserve dans chaque bulle la minime quantité d'air qu'elle entraîne, et de la pression capillaire, la force élastique de la vapeur au sein de chaque bulle est égale à la pression extérieure. Au voisinage de la surface libre du liquide, elle ne diffère pas d'une quantité appréciable de la pression atmosphérique H.

ÉBULLITION DES LIQUIDES. — Le phénomène d'ébullition artificielle que nous venons d'étudier se produit spontanément dans le cas où l'on chauffe un liquide dans un vase dont les parois n'ont pas été absolument débarrassées de toute trace de gaz, par les procédés que nous indiquerons plus loin. On observe alors que le liquide commence à bouillir à une température fixe, qui est celle pour laquelle la force élastique maximum F de la vapeur est égale à la pression H de l'atmosphère. Pour l'eau par exemple, cette température est de 100°, sous la pression de 760^{mm}.

On remarque que les bulles de vapeur se forment en certains points du vase, toujours les mêmes, et qu'elles grossissent, en s'élevant à travers la masse du liquide, comme cela avait lieu aussi dans l'expérience de l'ébullition artificielle. Chaque point du vase où préexistait une bulle d'air devient alors, au sein du liquide, un centre d'évaporation absolument comparable à la cloche de l'expérience de M. Gernez.

Non seulement l'ébullition commence à se produire à une température fixe, mais, pendant qu'elle se continue, la température demeure constante. En effet, l'activité de l'évaporation dont chaque bulle est le siège est réglée par la quantité de chaleur reçue du foyer, de telle sorte que le liquide perde à chaque instant, par son évaporation, une quantité de chaleur exactement égale à celle qu'il reçoit. Nous trouvons ainsi pour l'ébullition les deux lois suivantes :

1° *Sous une pression constante* H, *l'ébullition commence à se produire à une température telle, que la force élastique maximum* F *de la vapeur soit égale à la pression* H *supportée par le liquide.*

2° *Tant que la pression ne change pas, la température d'ébullition demeure invariable.*

Ces lois sont identiques à celles que nous a présentées le phénomène de la fusion.

ÉBULLITION SOUS DES PRESSIONS FAIBLES. — D'après l'explication précédente du phénomène de l'ébullition, la température à laquelle elle se produit doit monter ou baisser suivant que la pression augmente ou diminue ([1]). On le démontre comme il suit :

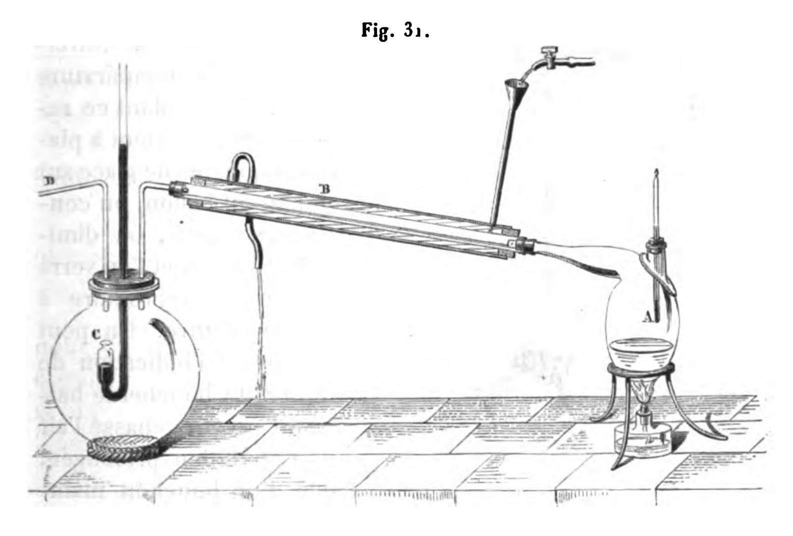
Une cornue tubulée (*fig.* 31), contenant de l'eau et munie d'un thermomètre A, est mise en communication par son col, d'abord avec un tube entouré d'un réfrigérant B, ensuite avec un ballon dans lequel plonge la cuvette d'un baromètre C. Un tube D, que l'on met en rapport avec la machine pneumatique, permet de faire un vide partiel dans l'appareil. Quand on chauffe la cornue, l'ébullition se fait à une température que l'on mesure par le thermomètre A, sous une pression qui est donnée par le baromètre C et qui demeure constante, puisque la vapeur se condense dans le tube B. On remarque alors que l'eau bout :

([1]) La première observation de l'abaissement de la température d'ébullition avec la pression paraît due à Papin, inventeur du marteau d'eau (*Nouvelles expériences du vuide*, Paris, 1674); il montra que, dans cet appareil, l'ébullition de l'eau se produit à très basse température.

Aux températures	0°,	10°,	20°,	50°,	60°,	100°.
Sous les pressions	$4^{mm},56$,	$9^{mm},14$,	$17^{mm},36$,	$91^{mm},97$,	$148^{mm},88$,	760^{mm}

On voit donc que l'eau peut bouillir à toutes les températures comprises entre zéro et 100°; et, en répétant la même expérience avec d'autres liquides, on trouve en général : 1° que le point d'ébullition change avec la pression; 2° que, sous une

Fig. 31.



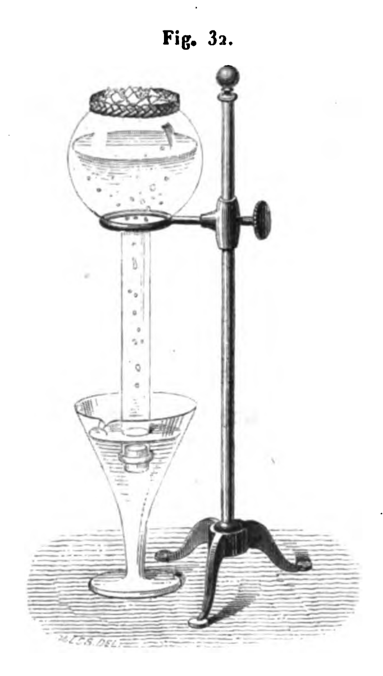
pression déterminée et constante, il est fixe; 3° que la température demeure invariable pendant tout le temps que l'ébullition dure. On en conclut que l'ébullition est accompagnée d'une absorption de chaleur latente.

On démontre dans les cours cette variation du point d'ébullition par une expérience beaucoup plus simple due à Franklin (¹). On fait bouillir de l'eau dans un ballon à long col assez longtemps et assez rapidement pour que les vapeurs puissent

(¹) FRANKLIN, *Lettres philosophiques*, LXe lettre : cité par de Saussure, *Essai sur l'Hygrométrie*, Ess. III, § 186. Franklin échauffait à la main l'une des boules d'un appareil formé d'un tube vide d'air, muni d'une boule à chaque bout et contenant un mélange d'eau et d'alcool. Le liquide était chassé de la boule chaude par la pression de la vapeur d'eau formée, et bientôt des bulles de vapeur se dégageaient, à travers la masse du liquide, au sein de la boule froide.

balayer l'air que contient l'appareil; puis, après l'avoir bouché, on le retourne dans un vase plein d'eau (*fig*. 32). De cette façon, l'air ne pourra point rentrer; l'eau sera contenue dans un vase où elle ne subira d'autre pression que celle de la vapeur qui lui est superposée; elle cessera de bouillir et, peu à peu, elle se refroidira jusqu'à la température ambiante. Si, pendant ce refroidissement, on vient à placer des fragments de glace sur le sommet du ballon, on condensera la vapeur, on diminuera la pression et l'on verra l'ébullition se reproduire à toute température. On peut aussi, suivant l'indication de M. Gernez [1], boucher le ballon, dont on aura chassé l'air par une ébullition prolongée, à l'aide d'un bouchon maintenant une petite cloche semblable à celle de la *fig*. 30. Les bulles de vapeur continuent à s'échapper de la petite cloche jusqu'à une température voisine de la température ordinaire.

Fig. 32.



ÉBULLITION SOUS DES PRESSIONS ÉLEVÉES. — On peut démontrer, avec un appareil analogue à celui de la *fig*. 31, que le point d'ébullition monte en même temps que la pression, en comprimant l'air intérieur par le tube D au lieu de faire le vide. On trouve alors que si les pressions sont égales à

$$760^{mm},\quad 1075^{mm},\quad 149^{mm},28,$$

les températures d'ébullition deviennent

$$100°,\quad 110°,\quad 120°;$$

(1) GERNEZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 371; 1875.

mais, si le point d'ébullition s'élève avec la pression, il demeure fixe quand elle reste constante; la température est stationnaire pendant toute la durée de l'ébullition, et toute la chaleur cédée par le foyer est absorbée par la vaporisation.

MARMITE DE PAPIN ([1]). — Comme conséquence de ces faits, il sera possible d'élever la température de l'eau au-dessus de 100°, et en général de tous les liquides au-dessus de leur point

Fig. 33.



d'ébullition, si on les enferme dans des vases résistants. La marmite de Papin réalise ce résultat. Elle se compose d'un cylindre en laiton très épais, fermé par un couvercle maintenu par une forte vis de pression (*fig.* 33). Ce couvercle est percé d'un petit trou A par où la vapeur pourrait s'échapper si un levier de sûreté CB chargé d'un poids P ne fermait son orifice. Quand on chauffe l'eau, la vapeur se forme peu à peu et, remplissant la chaudière, elle y exerce une pression qui aug-

([1]) PAPIN, *A new digestor*; London, 1681 et 1687. *La manière d'amollir les os*; Amsterdam, 1681 et 1685.

mente progressivement jusqu'à faire équilibre à l'effort exercé par le levier de sûreté. A partir de ce moment, la pression n'augmente plus; chaque fois qu'elle tend à s'élever, la vapeur soulève la soupape et s'échappe; chaque fois qu'elle diminue, l'orifice se ferme. Alors l'ébullition se fait régulièrement à une température constante et d'autant plus haute que le levier est plus chargé; quand on enlève brusquement cette soupape, un jet de vapeur s'échappe bruyamment dans l'air et l'on observe à ce moment deux phénomènes sur lesquels il faut insister. Le premier, c'est qu'on peut impunément plonger la main dans le jet que l'on trouve d'abord à une température très basse, mais qui s'échauffe progressivement jusqu'à 100° à mesure qu'il se ralentit; le second, c'est que la température de la chaudière, qui était à l'origine à 120° ou 130°, baisse très rapidement jusqu'à 100°. Ces deux faits nous montrent que la vapeur, en se formant et en se dilatant, absorbe de la chaleur latente, puisqu'elle se refroidit en s'échappant et qu'elle refroidit également la chaudière.

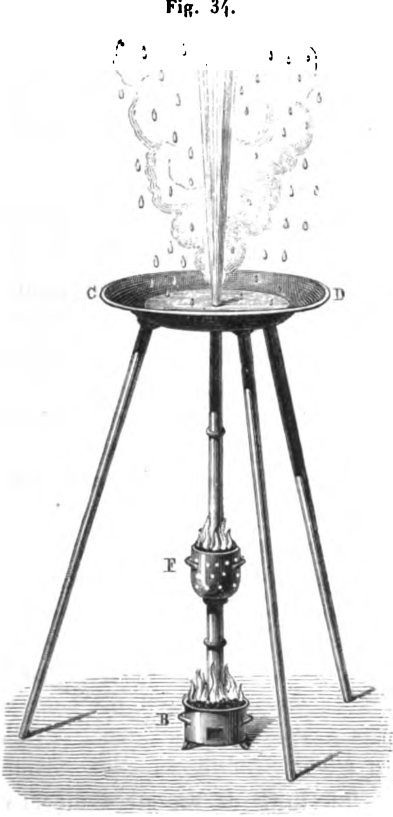
PHÉNOMÈNES PRÉSENTÉS PAR LES GEYSERS. — L'expérience suivante, due à M. Tyndall (¹), offre une curieuse conséquence de la variation de la température d'ébullition avec la pression. Un tube E de 2^m de haut et suffisamment étroit (*fig.* 34) est rempli d'eau chaude et surmonté d'un bassin CD. On le chauffe par le bas à l'aide d'un fourneau B. La température nécessaire pour provoquer l'ébullition en B est supérieure à 100°, puisque la pression en ce point est d'environ $1^{atm},2$; comme d'ailleurs la chaleur est fournie par le bas et que le refroidissement ne peut s'opérer que par la surface libre du bassin CD, la distribution des températures dans la colonne liquide doit être décroissante de bas en haut. C'est ce qu'on pourrait aisément vérifier par l'expérience.

Dès que la température d'ébullition en B est atteinte, une bulle de vapeur se forme et soulève le liquide : l'équilibre est brusquement rompu dans toute la colonne, et la température

(¹) TYNDALL, *La chaleur considérée comme un mode de mouvement*, 2ᵉ édit., p. 124.

de chaque goutte d'eau se trouve supérieure à la température d'ébullition normale à la hauteur où elle se trouve actuellement portée. Il en résulte une production de vapeur si abondante que la majeure partie du liquide du tube est projetée à l'exté-

Fig. 34.



rieur, et forme un jet d'eau bouillante qui retombe dans le bassin. L'eau plus froide de celui-ci rentre dans le tube, et l'ébullition cesse brusquement pour recommencer peu de temps après, entraînant une éruption nouvelle.

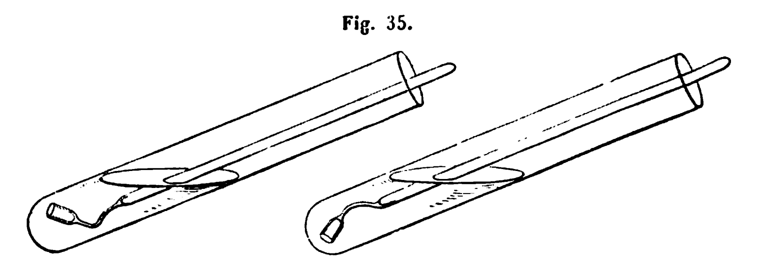
Cette expérience a été imaginée à l'imitation des phénomènes qui se produisent réellement à l'intérieur des geysers de l'Is-

lande. M. Bunsen (¹) a étudié ces singuliers puits naturels avec le plus grand soin et a eu l'heureuse fortune de pouvoir opérer, peu de temps avant une éruption, un sondage thermométrique sur lequel il a établi sa théorie des geysers. Ce sondage avait montré dans la distribution des températures un accident local, celui d'un maximum relatif de température en un certain point plus voisin du fond du puits naturel du geyser que de sa surface. Voulant reproduire jusqu'aux moindres détails, dans sa démonstration expérimentale, M. Tyndall a cru devoir ajouter à son appareil le fourneau F destiné à imiter le maximum de température accidentel.

RETARD DE L'ÉBULLITION. — La théorie élémentaire de l'ébullition que nous avons indiquée a été proposée pour la première fois par de Luc (²), et établie définitivement par les expériences de M. Gernez (³). Pour expliquer la formation des bulles de vapeur, cette théorie fait intervenir la présence d'une bulle d'air dans laquelle s'effectue l'évaporation. Voici comment M. Gernez a démontré la nécessité de la présence de cette bulle.

A l'aide d'une cloche inclinée, bien purgée d'air (*fig.* 35), il

Fig. 35.



saisit au passage une bulle de vapeur. Celle-ci va se loger à la partie supérieure de la cloche, et devient aussitôt un centre

(¹) BUNSEN (*voir* TYNDALL, *La Chaleur*, 2ᵉ édit., p. 122); *Annales de Poggendorff*, t. LXXII, p. 159; 1847. (Extrait d'une relation de son voyage en Islande en 1846.)

(²) DE LUC, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, 2ᵉ édit., t. IV, p. 209.

(³) GERNEZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. IV, p. 335; 1875.

d'évaporation et le point de départ d'un nombre indéfini de bulles. Si l'on cesse de chauffer, l'ébullition ne tarde pas à s'arrêter et l'on constate, au sommet de la cloche, la présence d'une très petite bulle d'air.

On conçoit d'après cela que, si l'on prend les précautions les plus minutieuses pour éviter la présence de bulles d'air au sein du liquide que l'on chauffe, l'ébullition cessera de se produire à la température dite *normale*.

Les retards de l'ébullition constituent un phénomène connu depuis longtemps des physiciens. Tandis que l'eau bout, en général, à 100° dans un vase métallique, elle n'entre jamais en ébullition à cette température dans un vase de verre. Par exemple, Marcet (1) a obtenu l'ébullition de l'eau à 105°, en rinçant à l'acide sulfurique le ballon de verre qui servait à ses expériences. D'autres physiciens ont observé un retard de l'ébullition bien plus considérable. Nous citerons plus particulièrement les expériences classiques de Donny (2) et de M. Dufour (3).

Donny introduit de l'eau dans un tube analogue au marteau d'eau (*fig.* 36), et dont les parois intérieures sont bien décapées par un lavage à l'acide sulfurique. En faisant bouillir l'eau pendant longtemps, on la purge de gaz et l'on chasse l'air par l'extrémité B, que l'on ferme ensuite à la lampe d'émailleur. L'extrémité A est alors chauffée dans un bain de glycérine, et la température s'élève jusqu'à 137°, sans qu'on observe autre chose qu'une évaporation active, sans ébullition. Mais à 137° il y a rupture brusque de la colonne liquide; une partie est projetée dans les boules B, et l'explosion peut briser le tube.

Fig. 36.



(1) Marcet, *Sur quelques circonstances qui influent sur la température du point d'ébullition des liquides* (*Bibliothèque universelle*, t. XXXVIII, p. 388; 1842).

(2) Donny, *Cohésion des liquides et leur adhérence aux corps solides* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 167; 1844).

(3) Dufour, *Recherches sur l'ébullition des liquides* (*Archives des Sciences physiques et naturelles*, t. XII, p. 210; 1861).

Ces phénomènes prouvent que les bulles de vapeur qui produisent l'ébullition ne se forment qu'à une température très élevée au contact d'un verre bien décapé. De Luc ([1]) était autrefois parvenu à surchauffer de l'eau au sein d'une masse d'huile, à la température de 140°, sans produire l'ébullition. M. L. Dufour a réalisé, d'une manière plus complète, une expérience identique en principe à celle de de Luc. Un mélange d'huile de lin de densité 0,93, et d'essence de girofle de densité 1,05, en proportions telles que la densité moyenne soit celle de l'eau vers 100°, est chauffé uniformément par une gaine d'air chaud jusqu'à 120°. Alors on y laisse tomber une goutte d'eau qui, étant plus lourde parce qu'elle est froide, va au fond, où elle se réduit en vapeur et en gouttelettes qui remontent dans le bain d'huile. Or on trouve qu'elles s'y maintiennent en équilibre à l'état liquide et sans bouillir à des températures qu'on peut élever progressivement jusqu'à 178°, et peut-être même jusqu'à 200°.

On sait que la température d'ébullition d'un liquide s'abaisse quand sa pression diminue. Or M. Dufour a pu abaisser la pression jusqu'à 150^{mm} dans un vase contenant de l'eau acidulée chauffée à 75°. Sous cette pression, la température d'ébullition de ce liquide est de 60°; c'est donc comme si l'on avait surélevé de 60° à 75°, sans déterminer l'ébullition, la température d'un liquide bouillant à 60° dans les circonstances de l'expérience. Ce qui nous reste à dire ajoute un intérêt de plus à l'expérience : c'est qu'en dégageant subitement des gaz au sein de l'eau, par un courant électrique qui passe entre deux pointes de platine, on détermine tout à coup l'ébullition du liquide.

Pour réaliser facilement des expériences de surchauffe, M. Gernez recommande le procédé suivant : « On prend un tube cylindrique fermé, et on le laisse séjourner pendant vingt-quatre heures dans une lessive de potasse; on laisse égoutter, puis on fait passer par aspiration de l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que toute la potasse adhérente ait été entraînée, ce qui arrive après quinze ou vingt lavages; on laisse égoutter et on lave à l'alcool absolu chaud, pour faciliter la dessiccation du

---

([1]) De Luc, *Introduction à la Physique terrestre*, p. 93. Paris, 1803.

tube; enfin on chauffe le tube au rouge sombre dans la flamme du gaz, et l'on s'en sert pour obtenir des tubes plus courts que l'on ferme à la lampe et que l'on conserve à l'abri des poussières atmosphériques. De plus, il est nécessaire de s'assurer au préalable que le liquide ne contient pas de parcelles solides; on peut les éliminer soit en filtrant le liquide, soit en le distillant de nouveau, et en le recueillant dans des vases parfaitement nettoyés. La manière d'introduire le liquide dans les tubes n'est pas indifférente : il convient de le faire arriver par le bas au moyen d'un large entonnoir, ou, plus simplement, en le versant le long de la paroi, de manière qu'il glisse au fond sans emprisonner l'air des tubes. Enfin, il est indispensable de chauffer les tubes au bain-marie : le chauffage à nu présente en effet le grave inconvénient de pouvoir porter les liquides par points à une température supérieure à celle qu'ils peuvent supporter. Dans ces conditions, des liquides qui, à feu nu, entrent très facilement en ébullition, tels que l'esprit-de-bois ou le sulfure de carbone, supportent sans bouillir la température de 100°, bien qu'à cette température la force élastique de l'esprit-de-bois soit de $3^{atm},16$, et celle du sulfure de carbone de $4^{atm},37$. »

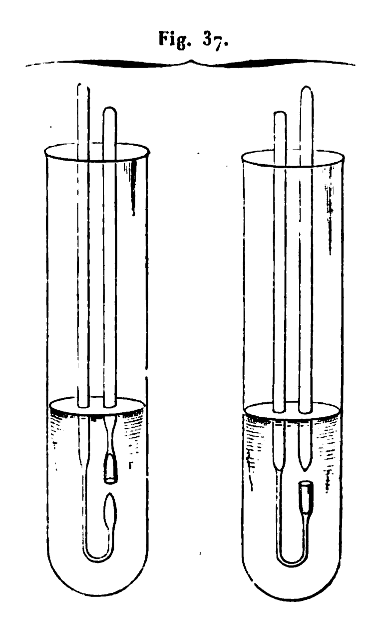
Quand un liquide est surchauffé, il suffit d'y introduire un gaz sous une forme quelconque pour que l'ébullition se manifeste aussitôt d'une manière tumultueuse. C'est en quelque sorte le germe indispensable, remplaçant le petit corps solide qui provoque la solidification d'un corps surfondu. M. Gernez introduit, à l'aide d'une petite cloche inclinée, une bulle d'air imperceptible au sein d'une masse de liquide surchauffé. Si l'on suit alors des yeux une bulle qui se dégage de la cloche, on la voit grossir d'une manière monstrueuse, à mesure qu'elle s'élève, et atteindre jusqu'à 8000 fois son volume initial avant d'arriver à la surface libre. Chaque bulle qui se dégage est accompagnée d'un violent soubresaut.

ACTION DES CORPS SOLIDES. — Pour provoquer l'ébullition tumultueuse d'un liquide surchauffé, il suffit d'y introduire un corps solide non purgé d'air, tel que fils de platine, limaille métallique, etc. Ces corps agissent en introduisant au sein du

liquide l'air nécessaire à l'ébullition. Pour leur faire perdre leur activité, il suffit, d'après M. Gernez, de les maintenir pendant quelque temps dans l'eau en ébullition, de laisser ensuite la température s'abaisser jusqu'à ce que l'ébullition cesse, et de chauffer de nouveau, de manière à produire un certain nombre d'alternatives. Dans ces conditions, les fils de platine et les corps poreux, tels que mousse de platine, charbon, etc., perdent tout pouvoir de provoquer l'ébullition. M. Gernez a exécuté à cet égard les expériences les plus variées et levé tous les doutes. Il a ainsi mis à néant l'ancienne théorie d'une action propre des corps solides, habilement défendue par M. Tomlinson ([1]).

EFFET DE L'AIR DISSOUS. — Pour que l'ébullition se produise,

Fig. 37.



il faut la présence effective de l'air *libre*. Ainsi on pourra,

([1]) TOMLINSON, *Historical notes on some phenomena connected with the boiling of liquids* (*Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXXVII, p. 161); *On the formation of bubbles of gaz and of vapours in liquids* (*ibid.*, t. XXXVIII, p. 204).

sans provoquer l'ébullition, surchauffer de l'eau contenant de l'air dissous jusqu'à ce que la solution sursaturée dégage le gaz qu'elle contient; alors seulement le gaz devenu *libre* provoque l'ébullition.

Les actions mécaniques qui peuvent faire dégager les gaz de leur solution sursaturée produisent aussi, par contre-coup, l'ébullition des liquides; mais, d'après M. Gernez, seulement d'une manière indirecte. Par exemple, en frottant (*fig.* 37) un bâton de verre dans une petite cloche, au milieu de la masse liquide, on provoque le dégagement du gaz, et l'ébullition en est la conséquence immédiate.

TEMPÉRATURE DE L'ÉBULLITION. — Ainsi l'ébullition, possible à partir d'une certaine température, peut ne commencer à se produire qu'à une température beaucoup plus élevée, et l'on n'a pu déterminer expérimentalement la limite supérieure au delà de laquelle elle ne saurait être retardée ([1]).

Une fois l'ébullition provoquée, la température du liquide baisse. Si l'espace offert à l'évaporation intérieure est indéfiniment grand, comme quand on projette en abondance une poussière métallique dans le liquide surchauffé, l'abaissement de température est presque subit, et l'équilibre entre la chaleur reçue et la chaleur dépensée ne peut s'établir qu'au voisinage extrême de la température minimum d'ébullition. Il n'en est pas de même quand la vapeur ne peut se former qu'en un très petit nombre de points; car il faut alors, pour qu'il y ait équilibre, que l'évaporation en ces points soit très rapide, ce qui ne peut avoir lieu qu'à une température élevée. Ainsi s'explique le fait connu que, dans des vases de verre nettoyés avec soin, la température fixe d'ébullition de l'eau est, en général, supérieure à 100°.

La vapeur d'un liquide surchauffé se trouve, au-dessus du liquide, à la pression atmosphérique. Elle refroidit en se dilatant, jusqu'à la température minimum de l'ébullition.

De là la nécessité reconnue de déterminer le point 100 des

([1]) Nous verrons par la suite que cette limite a probablement une existence réelle, et qu'on peut en fixer approximativement la valeur.

thermomètres en plongeant leur réservoir, non dans l'eau bouillante, mais dans sa vapeur, et à une distance de plusieurs centimètres de la surface libre.

ROLE DES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES DANS L'ÉBULLITION. — Considérons au sein d'un liquide une bulle de vapeur sphérique en équilibre dont nous supposerons le rayon R très petit. La force élastique maximum f de la vapeur au sein de la bulle est inférieure à la force élastique maximum F à la même température au contact d'une paroi plane, et l'on a (¹)

$$f = F - \frac{2A\sigma}{R(\rho - \sigma)}.$$

Dans cette formule, A désigne la constante capillaire à la surface de la bulle, ρ et σ les densités du liquide et de la vapeur. Soit P la pression extérieure au niveau du centre de la bulle, la pression capillaire est $\frac{2A}{R}$, et la somme $P + \frac{2A}{R}$ fait équilibre à la force élastique maximum f de la vapeur et à la pression p de l'air contenu dans la bulle :

$$P + \frac{2A}{R} = f + p = F - \frac{2A\sigma}{R(\rho - \sigma)} + p;$$

$$F = P - p + \frac{2A}{R}\,\frac{\rho}{\rho - \sigma}.$$

Si l'on néglige la pression p, on voit que la force élastique maximum F à la température du liquide l'emporte sur la pression extérieure d'une quantité d'autant plus grande que R est plus petit, et qui croît indéfiniment quand R tend vers zéro. On s'explique ainsi que la production d'une bulle de vapeur au sein d'une masse liquide est impossible s'il ne préexiste une bulle d'air, et que le rayon primitif de cette bulle à une température donnée doit être supérieur à une certaine limite r pour que la bulle soit susceptible de grossir indéfiniment et de se dégager. Plus la température s'élève, et par suite plus F est grand, plus cette limite r s'abaisse et plus il est difficile de

(¹) *Voir* t. I, 2ᵉ fasc., chap. II, *Influence de la capillarité sur l'évaporation*.

LIBRAIRIE BERNARD TIGNOL
53 BIS, QUAI DES AUGUSTINS, 53 BIS, A PARIS.

Envoi franco dans toute l'Union postale contre mandat de poste ou valeur sur Paris.

LA CHALEUR

Leçons élémentaires sur la thermométrie, la calorimétrie, la thermodynamique, et la dissipation de l'énergie.

PAR

J. CLERK MAXWELL
M. A., LL. D. Edinb., F. R. SS. L. et E.,
membre houoraire de Trinity College
professeur de physique à l'Université de Cambridge.

ÉDITION FRANÇAISE, D'APRÈS LA HUITIÈME ÉDITION ANGLAISE

PAR

M. GEORGES MOURET
Ingénieur des ponts et chaussées.

Précédée d'une préface

PAR

M. A. POTIER
Ingénieur en chef des mines,
Professeur de physique à l'Ecole polytechnique.

Un fort volume in-16, figures dans le texte, prix : 6 fr.

James Clerk Maxwell occupait, depuis 1871, à l'Université de Cambridge, la chaire de physique expérimentale. Ses cours, divisés en trois parties, embrassaient la chaleur, l'électricité et l'électromagnétisme.

Ses moindres travaux portent l'empreinte de son génie original, de sa vive imagination ; aussi malgré le titre modeste de Manuels que portent les *Text-books of Sciences* dont fait partie la Théorie de la chaleur, le lecteur est sûr de trouver en lisant ce petit traité, ample matière à ses méditations, soit qu'il se borne à y puiser des notions sommaires, mais exactes sur l'ensemble des phénomènes que relie la science de la chaleur, soit qu'à la suite de Maxwell, il s'engage dans des spéculations hardies sur la constitution des corps.

Le livre a été écrit avec la préoccupation évidente d'écarter tout appareil mathématique; les formules y sont des plus simples, traduites en langage ordinaire, de manière à rappeler constamment la nature réelle des objets dont les grandeurs sont figurées tantôt par des signes algébriques, tantôt par des longueurs de ligne entrant dans la composition des diagrammes. On peut dire qu'il n'y a aucun calcul et que les notions algébriques les plus élémentaires suffiront au lecteur.

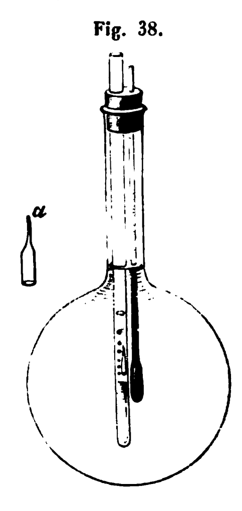
En revanche Maxwell fait largement usage des méthodes graphiques de représentation, mais il explique si clairement, dans les premiers chapitres, la manière de tracer et d'utiliser les diagrammes, qu'aucune préparation spéciale n'est nécessaire.

Ce petit volume contient, sinon tout ce qu'il est utile d'avoir appris, au moins tout ce qu'il est indispensable de retenir pour saisir le rôle joué par la chaleur dans la nature.

ÉBULLITION DES MÉLANGES LIQUIDES. — La température minimum d'ébullition du mélange de deux liquides est telle que la pression du mélange de leurs vapeurs soit égale à la pression atmosphérique. Ainsi que nous l'avons vu (Ire Partie, p. 249), il y a plusieurs cas à distinguer.

Quand les liquides mêlés ne se dissolvent pas, la température d'ébullition peut être inférieure à celle du liquide le moins volatil. Ainsi Regnault ([1]) a vu un mélange à volumes égaux d'eau et de sulfure de carbone bouillir à 43° sous la pression de 751mm,3. M. Gernez ([2]) a donné à cette expérience une forme remarquable. On place dans un tube (*fig.* 38) du sulfure de carbone et, au-dessus, de l'eau. Le sulfure de carbone étant surchauffé à 80°, l'ébullition ne se produit pas; mais si on laisse tomber à la surface de séparation des deux liquides une petite cloche *a* contenant de l'air, immédiatement des bulles de vapeur se dégagent de la cloche; elle est soulevée, l'ébullition cesse; elle retombe, l'ébullition recommence, et ainsi de suite. On peut laisser la température s'abaisser jusqu'à 43° sans que l'ébullition cesse de se produire à chaque fois que la cloche atteint la surface de séparation.

Fig. 38.



Quand deux liquides se dissolvent, le point d'ébullition du mélange est, en général, intermédiaire à celui des deux liquides, et dépend de leur proportion. Il en résulte que, quand on distille un tel mélange, le liquide le plus volatil domine dans les premières portions distillées, et le moins volatil dans les dernières. De là la méthode dite des *distillations fractionnées*, que l'on emploie en Chimie pour séparer et purifier les liquides.

([1]) *Relation des expériences*, etc., t. II, p. 735. Température normale d'ébullition du sulfure de carbone, 46°,5.

([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 390; 1875.

Points d'ébullition (¹).

Azote (²)	—193°,1
Air (²)	—192,2
Oxyde de carbone (²)	—186
Oxygène (²)	—184
Formène (³)	—155-160
Éthylène (⁴)	—103
Protoxyde d'azote	— 88
Acide carbonique	— 78
Chlore	— 40
Ammoniaque anhydre	— 35
Cyanogène	— 18
Chlorure de cyanogène gazeux	— 12
Acide sulfureux	— 10
Chlorure d'éthyle	+ 11
Aldéhyde	20,8
Acide hypoazotique	25
Acide cyanhydrique	26,2
Acide fluorhydrique	30
Acide sulfurique anhydre	32*
Éther	35,5
Bromure d'éthyle	40,7
Sulfure de carbone	48
Acide azotique anhydre	50
Formiate d'éthyle	52,9
Chlorure de silicium	59
Chlorure de soufre	64
Alcool méthylique	66,3
Iodure d'éthyle	70
Acétate d'éthyle	74,1
Alcool éthylique	78,3
Trichlorure de phosphore	78,3
Benzine	80,8
Chlorure d'éthyle	84,9

(¹) Extrait d'un Tableau publié par l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1885, p. 728, sauf pour les corps marqués d'un renvoi particulier.

(²) Wroblewski, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 983; 1884.

(³) Wroblewski, *ibid.*, t. XCIX, p. 136; 1884.

(⁴) Olzewski, *ibid.*, t. XCIX, p. 133; 1884.

Acide azotique monohydraté	86°
Eau	+100
Eau de mer	103,7
Acide formique	105,3
Pétrole	106
Acide acétique	120
Acide azotique quadrihydraté	123
Alcool amylique	131,8
Sous-chlorure de soufre	138
Acide butyrique	157
Iode	176
Aniline (1)	182
Oxalate d'éthyle	183
Chlorure de cyanogène solide	190
Benzoate d'éthyle	209
Naphtaline	210
Nitrobenzine	213
Acide benzoïque	240*
Benzoate d'amyle (1)	253
Phosphore	290
Diphénylamine (1)	290
Acide sulfurique monohydraté	326
Mercure	350
Paraffine	370*
Huile de lin	387,5
Soufre	440
Potassium et sodium	700*
Cadmium (2)	746,3
Zinc (2)	940

(1) D'après M. V. Meyer, *Berichte der Chemischen Gesellschaft von Berlin*; 1878.

(2) Deville et Troost, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 773; 1880.

CHAPITRE VI.

CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION.

Froid produit par l'évaporation. — Psychromètre.
Chaleurs latentes de vaporisation. — Méthode ancienne. — Modification apportée par M. Berthelot. — Méthode ordinaire. — Chaleur latente de la vapeur d'eau. — Expériences de Regnault. — Résultats. — Chaleur spécifique moyenne de la vapeur d'eau sous pression constante. — Chaleur latente de vaporisation des liquides. — Chaleur spécifique des vapeurs sous pression constante. — Cas particulier des vapeurs dont la densité varie avec la température. — Tableau des chaleurs latentes moléculaires de vaporisation.

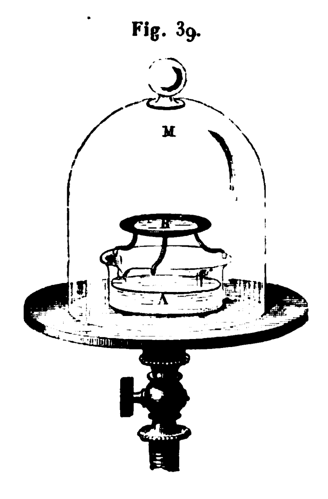
FROID PRODUIT PAR L'ÉVAPORATION. — Comme toute vapeur absorbe de la chaleur en se formant, toute évaporation est une cause de refroidissement : c'est ce qui explique le froid que l'on éprouve quand on verse de l'éther dans sa main, et c'est ce qui a conduit à l'emploi des alcarazas pour refroidir l'eau.

L'ébullition, qui n'est qu'un mode d'évaporation, est pareillement caractérisée par une absorption de chaleur, facile à mettre en évidence quand l'ébullition est produite sous l'influence d'une diminution de la pression. L'expérience suivante est due à Leslie (¹). On place sous la cloche de la machine pneumatique un cristallisoir A, plein d'acide sulfurique concentré, afin d'absorber la vapeur d'eau (*fig.* 39), et l'on dispose au-dessus une capsule de laiton B, très plate et très légère, dans laquelle on a versé une petite quantité d'eau qui s'y étale en une couche mince. En faisant le vide aussi complètement que le permet la machine, l'eau bout rapidement; ses vapeurs sont absorbées aussitôt que formées et l'ébullition se continue in-

(¹) LESLIE, *Annales de Chimie*, 1re série, t. LXXIII, p. 177, et *Annales de Gilbert*, t. XLIII, p. 373.

définiment; mais, en passant à l'état gazeux, le liquide absorbe de la chaleur : il se refroidit progressivement, il arrive bientôt à zéro et se congèle. Si l'on répète la même expérience avec d'autres liquides, la même cause produit toujours un abaissement de température, et il est d'autant plus considérable que le liquide soumis à l'épreuve est plus aisément vaporisable; avec l'acide sulfureux on congèle le mercure, et un mélange d'acide carbonique solide et d'éther détermine un refroidissement qui peut atteindre — 110°.

Fig. 39.



L'expérience de Leslie a été modifiée par M. Carré et a permis de produire de grandes quantités de glace sans autre dépense que celle d'une certaine quantité de chaleur. L'eau est contenue dans une carafe qui s'adapte par son goulot à un tube dont l'autre extrémité plonge dans un bain d'acide sulfurique continuellement brassé par un agitateur. On fait le vide à l'aide d'une machine pneumatique spéciale, et la congélation de toute la masse d'eau s'opère en un instant (1).

Voici une expérience analogue due également à M. Carré (2). Deux vases en tôle, hermétiquement fermés, sont réunis par un tube de fer BCD (*fig.* 40). Le plus grand A contient une dissolution concentrée de gaz ammoniac; il est échauffé par un fourneau. Le plus petit DD a la forme d'un manchon, il est vide, il est refroidi dans un baquet MM plein d'eau. Le gaz ammoniac distille de A vers DD, en entraînant de la chaleur; là il se liquéfie sous l'influence du refroidissement et de la pression, en cédant cette chaleur.

Quand cette distillation est terminée, on change le rôle

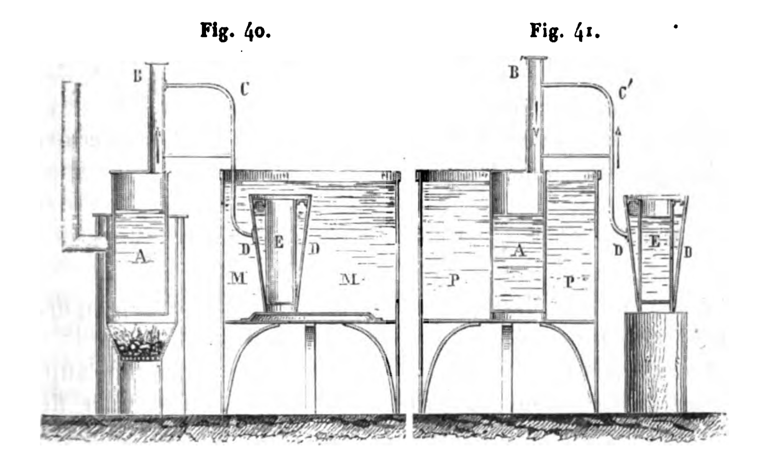
---

(1) *Voir* t. Ier, 1er fascicule, au Chapitre de la *Machine pneumatique*.

(2) Carré, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LI, p. 1023, et t. LIV, p. 827; 1860-1862.

des deux vases (*fig.* 41), on refroidit A et l'on enlève le baquet MM; alors l'ammoniaque repasse dans ce vase A, absorbant en DD une énorme quantité de chaleur qu'elle prend aux objets extérieurs et qu'elle reporte en A. En mettant dans le

Fig. 40. Fig. 41.



manchon, en E, des vases qui contiennent de l'eau, elle se congèle.

En résumé, c'est la chaleur latente empruntée au foyer A dans la première opération, qui est reprise en E dans la seconde et qui est utilisée; 1^{kg} de charbon de bois donne environ 3^{kg} de glace.

PSYCHROMÈTRE. — Une conséquence immédiate du refroidissement qui accompagne l'évaporation, c'est qu'un thermomètre mouillé indique toujours une température plus basse qu'un thermomètre sec([1]). On peut faire congeler du mercure en répandant sur la boule d'un thermomètre entouré de ouate de l'acide sulfureux liquide dont on active encore l'évaporation par un courant d'air.

La loi qui règle l'abaissement de température d'un thermomètre mouillé peut être déterminée de la manière suivante : on

([1]) Ce phénomène a été observé par Musschenbroeck (*Essais de Physique*, § 962).

remarque que la température deviendra stationnaire, lorsque la chaleur qu'il perd, par suite de l'évaporation, sera devenue égale à celle qu'il reçoit par les causes extérieures qui le réchauffent. Or la chaleur qu'il perd est proportionnelle à la quantité de vapeur qui se forme à la température t' où se fixe le thermomètre, ou à $\frac{BS}{H}(F'-f)$ (¹), et la chaleur qu'il reçoit est proportionnelle à son abaissement de température $(t-t')$ et aussi à sa surface S; en désignant par M un coefficient convenable, on aura donc la relation

$$MS(t-t') = \frac{BS}{H}(F'-f) \quad \text{ou} \quad t-t' = \frac{A}{H}(F'-f),$$

F′ étant la force élastique maximum du liquide à la température t' et A un coefficient constant.

Nous allons voir le parti qu'on a tiré de cette formule; auparavant, nous ferons remarquer que l'agitation de l'air doit peu influer sur le refroidissement; car, si, d'une part, un courant gazeux enlève plus d'humidité au thermomètre, d'un autre côté il le réchauffe davantage, et ces deux actions se compensent en partie. La principale différence, c'est qu'un courant d'air amène plus vite le maximum de refroidissement.

Plaçons maintenant, l'un auprès de l'autre (*fig.* 42), sur une même planchette, deux thermomètres B et C bien concordants et très sensibles; enveloppons le réservoir du second avec une étoffe de gaze toujours humectée par de l'eau qu'elle reçoit d'un réservoir A, par l'intermédiaire d'une mèche de coton. Cet instrument est le psychromètre. La différence $t-t'$ de température des deux thermomètres est donnée par la formule du paragraphe précédent

$$t-t' = \frac{A}{H}(F'-f).$$

Si donc on a déterminé préalablement la constante A, on pourra mesurer $t-t'$ et H, chercher dans les Tables la tension maximum F′ et calculer f.

(¹) *Voir* p. 120*.

Le psychromètre a été d'abord proposé par Leslie (¹) et étudié par Gay-Lussac (²); le Dr August (³), de Berlin, lui a donné sa dernière forme et, par des considérations théoriques, il a déterminé la constante A à peu près comme il suit.

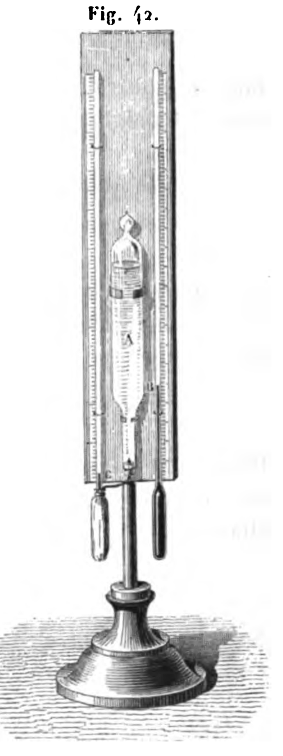


Fig. 42.

On suppose : 1° qu'une enveloppe mince d'air atmosphérique de volume v arrive sur la surface du thermomètre; 2° qu'elle se refroidit de t à t' et cède de la chaleur; 3° que l'évaporation de l'eau sature cette couche et absorbe de la chaleur; 4° qu'après la saturation l'enveloppe gazeuse est remplacée par une autre qui continue le même effet; 5° que l'équilibre de température est atteint quand la chaleur cédée par le refroidissement de la couche d'air est égale à la chaleur absorbée par la vapeur qui la sature en se formant.

Le poids de l'air sec contenu dans l'enveloppe considérée, au moment où elle est à t° et saturée de vapeur, est, en désignant par a le poids de l'unité de volume d'air dans les conditions normales,

$$\frac{va\,(\mathrm{H}-\mathrm{F}')}{(1+\frac{1}{273}t')\,760}=\omega\,(\mathrm{H}-\mathrm{F}').$$

Le poids de la vapeur qu'elle contenait à l'origine, et dont la

(¹) LESLIE, *Nicholson's Journal of nat. Philos.*, t. III, p. 461. Le psychromètre de Leslie n'était que son thermomètre différentiel avec une boule sèche et l'autre mouillée.

(²) GAY-LUSSAC, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXI, p. 91; 1826.

(³) Dr AUGUST, *Annales de Poggendorff*, t. V, p. 69; 1825.

tension était f, sera, en désignant par δ la densité de la vapeur,

$$\frac{va\delta f}{\left(1+\frac{1}{273}t'\right)760}=\omega\delta f.$$

Enfin le poids de la vapeur qui est formée par l'évaporation et dont la tension est $F'-f$ s'exprime par

$$\frac{va(F'-f)\delta}{\left(1+\frac{1}{273}t'\right)760}=\omega\delta(F'-f).$$

L'air sec que contient cette couche et la vapeur qui s'y trouvait à l'origine se refroidissent de t à t', et la quantité de chaleur qu'ils perdent sera, en désignant par k et k' les chaleurs spécifiques de l'air et de la vapeur,

$$\omega(H-F')k(t-t')+\omega\delta fk'(t-t').$$

D'un autre côté, la vapeur qui s'est formée absorbe une quantité de chaleur qui est égale au produit de son poids par sa chaleur latente λ (*voir* plus loin),

$$\omega\delta(F'-f)\lambda.$$

En égalant la chaleur cédée à la chaleur absorbée, et mettant f en facteur commun,

$$f[\delta\lambda+\delta k'(t-t')]=F'[\delta\lambda+k(t-t')]-k(t-t')H,$$

d'où l'on tire

$$f=F'\frac{1+\frac{k}{\delta\lambda}(t-t')}{1+\frac{k'}{\lambda}(t-t')}-H\frac{\frac{k}{\delta\lambda}(t-t')}{1+\frac{k'}{\lambda}(t-t')}.$$

Il faut maintenant remarquer que, λ étant une quantité très grande, tandis que k, k' et $(t-t')$ sont toujours très petits, on peut, sans erreur sensible, réduire la formule à

$$f=F'-\frac{k}{\delta\lambda}(t-t')H,$$

où il n'y a plus qu'à remplacer k, δ et λ par leurs valeurs, qui sont $k = 0,237$, $\delta = 0,622$ et $\lambda = 600$,

$$f = F' - 0,000635\,(t - t')\,H.$$

Pour établir cette formule, nous avons admis que la couche très mince d'air qui entoure le thermomètre se sature d'humidité et se refroidit jusqu'à t', qu'ensuite elle disparaît pour faire place à une autre couche qui éprouve à son tour les mêmes effets. C'est une hypothèse que rien ne démontre. Sans doute cette couche prend de la vapeur et se refroidit; mais rien ne prouve qu'elle en prenne jusqu'à saturation et se refroidisse jusqu'à t'. Il se pourrait très bien qu'elle abandonnât le réservoir mouillé avant d'avoir atteint cet état limite, et cela arrivera très certainement si l'air est vivement agité autour de l'instrument. Dans ce cas, l'évaporation deviendra plus rapide et l'abaissement de température devra être augmenté. Non seulement le calcul de la constante repose sur cette hypothèse et ne tient aucun compte de l'agitation perturbatrice de l'air, mais il néglige encore une autre action qui ne peut être nulle : c'est le rayonnement des corps voisins vers le thermomètre et le réchauffement qu'il en doit recevoir. Il y a donc, dans la théorie comme dans l'emploi du psychromètre, des incertitudes et des causes d'erreur que Regnault, le premier, a mises en évidence par des observations nombreuses que nous allons sommairement rapporter.

Regnault (¹) plaça dans un tube, maintenu à une température constante, deux thermomètres dont l'un était mouillé, et il fit passer dans ce tube un courant d'air bien desséché dont il faisait varier la vitesse. Dans ce cas, $f = 0$, puisque l'air ne contient pas d'humidité, et la formule devient

$$0 = F' - \frac{k}{\delta\lambda}(t - t')\,H;$$

par conséquent, le refroidissement $t - t'$ devrait être constant et pourrait se calculer par des approximations successives, en

(¹) Regnault, *Mémoire sur l'Hygrométrie* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 201; 1845).

remplaçant F′ dans la relation précédente, d'abord par F et successivement par les tensions maxima F′, correspondant aux valeurs successivement trouvées pour t'.

Les résultats suivants prouvent que cette constance n'existe pas, que $t - t'$ augmente avec la vitesse de l'air et qu'il est différent du nombre 11°,23 que la formule donnerait :

t.	t'.	$t - t'$.	Gaz écoulés en 1m.
°			cc
14,96	7,58	7,38	797
	6,87	8,09	1096
	5,42	9,54	1466
	5,16	9,80	1845
	4,67	10,29	3045
	4,33	10,63	5067

Bien que ces expériences soient exécutées dans des circonstances tout exceptionnelles, elles montrent que les indications du psychromètre dans l'air atmosphérique doivent dépendre de la vitesse du vent. On en a d'ailleurs la preuve directe par une expérience bien simple, qui consiste à attacher à une corde le thermomètre mouillé et à le faire rapidement tourner comme une fronde. Cette opération le fait toujours baisser de plusieurs dixièmes de degré. Néanmoins, tant que la vitesse du vent ne dépasse pas de 4m à 5m par seconde, elle est sans influence appréciable.

La deuxième cause perturbatrice est la présence des paroi rayonnantes voisines. Pour l'étudier, Regnault faisait concur remment l'emploi de la méthode chimique et du psychromètre, de manière à contrôler les indications de celui-ci par des expériences analytiques certaines. Il opéra successivement dans une petite chambre bien close, dans l'amphithéâtre de Physique du Collège de France, dont les fenêtres étaient d'abord fermées, ensuite ouvertes, et enfin il plaça le psychromètre dans une vaste cour et loin des murs. Dans ces circonstances diverses, la température observée t' fut toujours un peu plus élevée que sa valeur calculée par la formule et le réchauffement de l'appareil fut d'autant plus considérable, que l'espace était plus abrité et plus resserré.

Il résulte de ces diverses opérations que le psychromètre, tout en s'approchant beaucoup de se conformer à la formule théorique précédente, est néanmoins soumis à des causes de perturbations locales et variables, que l'on ne peut introduire dans le calcul et dont il faut cependant tenir compte si l'on veut employer cet instrument dans les observatoires. Ce qui paraît le plus simple à faire, c'est de conserver la même forme de fonction, et d'y remplacer le coefficient $\frac{k}{\delta\lambda}$ par une quantité a que l'on déterminera spécialement dans chaque localité. La formule devient alors

$$f = F' - a(t - t')H.$$

Pour calculer la valeur de a qui convient au lieu dans lequel on veut placer un psychromètre, on fera, par la méthode chimique, plusieurs expériences qui donneront la valeur exacte de f. En même temps, on observera le psychromètre qui fera connaître t et t' et, en remplaçant ces quantités f, t et t' dans la formule, on calculera a. Les valeurs que l'on trouve ainsi sont à peu près constantes pour un même lieu, à moins que le vent n'y soit considérable ou que l'eau ne se congèle sur la boule; mais elles ne varient ni quand les autres circonstances atmosphériques changent, ni même quand l'instrument est frappé par les rayons solaires.

Pour donner une idée des variations que a peut éprouver, voici les résultats de quelques expériences :

	Valeurs de a.
D'après la formule	0,000635
Cour du Collège de France	0,000740
Amphithéâtre ouvert	0,000770
Amphithéâtre fermé	0,001000
Petite chambre fermée	0,001280
A l'air libre, au-dessous de zéro, si l'air est presque sec.	0,000750
A l'air libre, au-dessous de zéro, si l'air est presque saturé.	0,001300

Pour rendre comparables entre elles les observations psychrométriques faites en divers lieux, on peut avoir recours au psychromètre fronde : c'est-à-dire que l'on peut faire tourner d'un mouvement rapide le thermomètre sec et le thermomètre

mouillé, et prendre pour la différence $t - t'$ celle que l'on observe immédiatement après cette opération. Il résulte d'anciennes expériences de Doyère [1] et d'expériences plus récentes de M. Macé de Lépinay [2] que la formule

$$f = F' - a(t - t')H$$

est rigoureusement applicable dans ces conditions, en faisant

$$a = 0,00069.$$

Dans les observatoires italiens, on emploie le psychromètre à ventilateur; il diffère du psychromètre ordinaire par l'adjonction d'un moulinet mû par un ressort puissant qui renouvelle l'air autour des thermomètres au moment de l'observation. La constante a de cet appareil est, d'après M. Chistoni [3],

$$a = 0,00078.$$

Mais, si l'on veut rendre comparables les observations du psychromètre ordinaire, surtout quand cet instrument se trouve placé à une grande altitude, que la différence d'indication des deux thermomètres dépasse une dizaine de degrés ou que la température baisse au-dessous de zéro, la formule de Regnault ne peut plus être d'aucun secours. M. Belli a proposé la formule

$$f = F' - \frac{(aH + b)(t - t')}{c - t'};$$

M. Chistoni la formule

$$f = F' - aH(t - t') - bH^2(t - t')^2;$$

mais aucune d'elles ne convient parfaitement. M. Angot [4], utilisant un très grand nombre de mesures psychrométriques faites à Paris dans le jardin du Bureau central météorologique (altitude 40^m), à l'observatoire du Puy-de-Dôme, station de la

(1) Doyère, *Annales de la Société météorologique de France*, p. 60; 1855.

(2) Macé de Lépinay, *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 17; 1871.

(3) *Voir* à ce sujet une Note de M. Angot, dans le *Journal de Physique*, 1re série, t. X, p. 112; 1871.

(4) Angot, *Journal de Physique*, 2e série, t. Ier, p. 119; 1872.

Plaine (altitude 390^m) et station du Sommet (1470^m), comparativement avec des déterminations hygrométriques, a cherché à déterminer la forme et les coefficients d'une formule permettant d'identifier les mesures des deux systèmes. Il a trouvé que les deux expressions

$$(1)\quad \begin{cases} f = F'[1 - 0,0159(t-t')] \\ \qquad - 0,000776\,H(t-t')[1 - 0,0361(t-t')], \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} f = F'[1 - 0,159\ (t-t')] \\ \qquad - 0,000682\,H(t-t')[1 - 0,0411(t-t')] \end{cases}$$

conviennent, la première pour les températures t' supérieures, la seconde pour les températures t' inférieures à zéro. Ces formules ont servi à construire de nouvelles tables psychrométriques, pour réduire, sans calcul, toutes les observations ([1]).

CHALEURS LATENTES DE VAPORISATION.

On désigne sous le nom de *chaleur latente de vaporisation* la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1^{gr} de liquide à une température quelconque τ, pour le transformer en vapeur saturée à la même température.

MÉTHODE ANCIENNE. — MODIFICATION INTRODUITE PAR M. BERTHELOT. — De nombreux expérimentateurs ont cherché à mesurer les chaleurs latentes de vaporisation, principalement celle de l'eau. Dans ce but on se contentait jadis de faire distiller le liquide au moyen d'un appareil représenté (*fig.* 43), et de condenser la vapeur dans un serpentin plongé dans un calorimètre. Soient p le poids du liquide, C sa chaleur spécifique, λ la chaleur latente à la température τ d'ébullition, t la température initiale et θ la température finale du calorimètre, qui doit toujours être très voisine de t. La vapeur abandonne d'abord en se liquéfiant une quantité de chaleur $p\lambda$, et le liquide qui en résulte abandonne, en se refroidissant à la température du calorimètre, une quantité exprimée très approximativement par

---

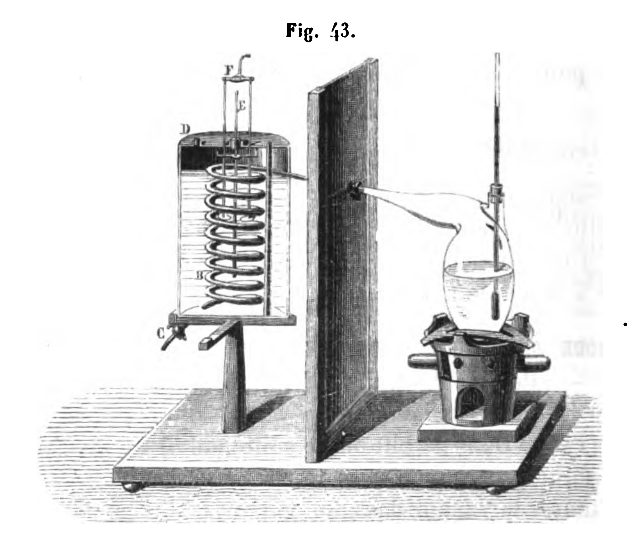
([1]) Ces Tables ont été publiées par M. Angot dans les *Annales du Bureau central météorologique*, t. I; 1880

$pC\left(\tau - \frac{t+\theta}{2}\right)$. La quantité totale Q de chaleur cédée au calorimètre est donc

$$(1) \qquad Q = p\lambda + pC\left(\tau - \frac{t+\theta}{2}\right).$$

Il est facile de voir que l'expérience ainsi conduite n'est pas susceptible d'une grande exactitude; car, en traversant le col de la cornue et le tube qui conduit au serpentin, une portion de la vapeur se condense et arrive liquéfiée dans le calorimètre auquel elle ne cède plus que la chaleur correspondant au refroidissement du liquide : de plus le calorimètre reçoit

Fig. 43.



toujours, par conductibilité, une certaine quantité de chaleur et il n'y a aucune raison pour que les deux causes d'erreur inverses que nous venons de signaler se compensent. On s'explique ainsi les grandes divergences des résultats fournis par les anciennes expériences. Tandis que Black et Irwine ([1]

([1]) Black avait évalué les quantités de chaleur par le temps de chauffe nécessaire pour produire, au moyen d'une flamme déterminée, le phénomène calorifique étudié; il avait trouvé, pour la chaleur latente de l'eau à 100°, le

avaient évalué à 430^cal la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 100°, Rumford (¹) l'évaluait à 570^cal et Watt (²) à 533^cal.

Toutefois M. Berthelot (³) a montré récemment comment on peut se mettre à l'abri des causes d'erreur qui avaient influé sur le résultat des anciennes expériences, sans avoir recours aux appareils dispendieux et compliqués qui ont permis à Regnault d'apporter tant de précision dans ce genre de recherches.

L'appareil de M. Berthelot (*fig.* 44) comprend une fiole FF de 100^cc environ dont le col KK est fermé à la lampe et dont le centre est traversé par un large tube vertical TT soudé, lequel descend à 35 ou 40^mm plus bas : c'est le vase distillatoire ; le serpentin OSSR s'ajuste à l'extrémité du tube T et plonge dans le calorimètre de M. Berthelot que nous avons décrit (p. 10*). La fiole est échauffée par une lampe à gaz circulaire *l*, brûlant au-dessus d'une toile métallique *m* ; le calorimètre est protégé contre le rayonnement de la flamme par une feuille mince de carton C et une lame de bois C', recouvertes d'une toile métallique *n*.

On voit que, grâce à ces dispositions, on évite la condensation partielle d'eau liquide dans le tube de communication, sans être obligé de surchauffer la vapeur. Quant à l'erreur provenant de la conductibilité, on la corrige par l'observation de la marche du thermomètre calorimétrique O avant que la distillation soit commencée et après la condensation complète. Le poids du liquide employé est au plus de 20 à 30^gr, et sa dis-

---

nombre 445^cal. Plus tard, Irwine, sur l'invitation de Black, mesura cette quantité en opérant par la méthode des mélanges et trouva 430^cal (*Robison's mechanical Philosophy*, t. II).

(¹) RUMFORD, cité par Biot, *Traité de Physique*, t. IV, p. 270.

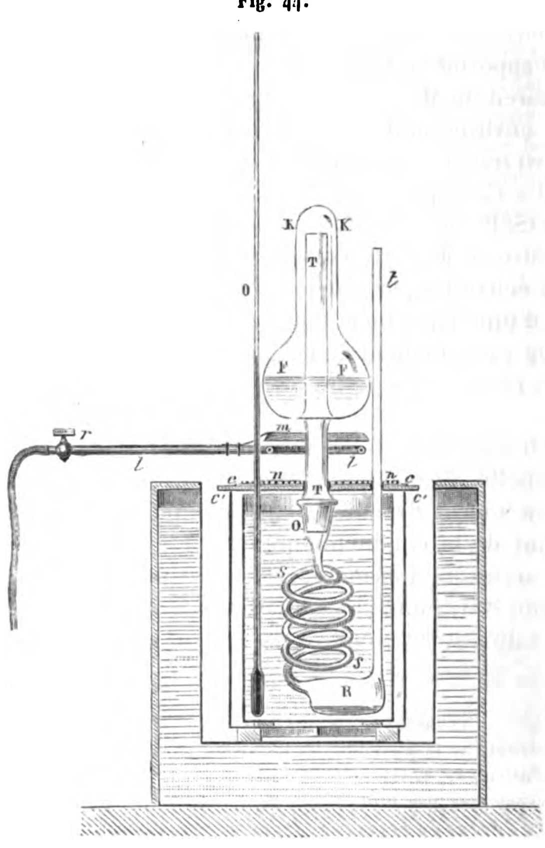
(²) WATT, *Robison's mechanical Philosophy*, t. II. Signalons encore, parmi les déterminations anciennes, celles de Laplace et Lavoisier, 555^cal (d'après Ure, *Transactions philosophiques*, 1818) ; de Gay-Lussac, 550^cal, et de Clément et Desormes, 550^cal (cités par Biot, *loc. cit.*) ; de Despretz, 531^cal et 540^cal (*Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXIV, p. 323) et de Brix, 542^cal (*Annales de Poggendorff*, t. LV, p. 341).

Ure (*Transactions philosophiques*, 1818) et Brix (*Annales de Poggendorff*, t. LV ; 1842) ont mesuré les chaleurs latentes de diverses vapeurs.

(³) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 647, et *Journal de Physique* de M. d'Almeida, t. VI, p. 337 ; 1877.

tillation ne dure guère que de deux à quatre minutes. M. Berthelot a ainsi trouvé pour l'eau 636,2, en moyenne. Les expériences de Regnault donnent 636^{cal},6. Le nouvel appareil sera

Fig. 44.



donc d'une grande utilité pour déterminer très rapidement et avec une précision suffisante la chaleur latente de vaporisation des liquides organiques rares.

MÉTHODE ORDINAIRE. — La plupart des expériences exactes que l'on possède ont été réalisées en surchauffant la vapeur,

avant de l'amener dans les appareils de condensation. On détermine ainsi simultanément la chaleur latente de vaporisation, et la chaleur spécifique moyenne C' de la vapeur sous pression constante.

Pour surchauffer la vapeur, on la conduit, au sortir de l'appareil distillatoire, dans un serpentin plongé dans un bain d'huile à la température ϖ où elle doit être échauffée. La quantité Q de chaleur abandonnée au calorimètre comprend alors, outre les deux termes de l'équation (1), la quantité $pC'(\varpi - \tau)$ abandonnée par la vapeur surchauffée avant sa condensation

$$(2) \qquad Q = pC'(\varpi - \tau) + p\lambda + pC\left(\tau - \frac{t+\theta}{2}\right);$$

on recommence la même mesure avec une température ϖ_1 de surchauffe, différente de ϖ, mais sous la même pression; on mesure ainsi une nouvelle quantité de chaleur Q'

$$(3) \qquad Q' = pC'(\varpi_1 - \tau) + p\lambda + pC\left(\tau - \frac{t+\theta_1}{2}\right);$$

C étant supposé connu par des expériences préalables, on tirera λ et C' des équations (2) et (3). L'expérience confirme, ce que l'on admet implicitement en écrivant les équations, que la chaleur spécifique C' peut être considérée comme sensiblement constante dans les limites pratiques des expériences.

CHALEUR LATENTE DE LA VAPEUR D'EAU. — EXPÉRIENCES DE REGNAULT (1). — L'appareil qui est représenté (*Pl. II, fig.* 1) se composait d'un générateur de vapeur et des appareils calorimétriques. Ce générateur, qui était placé dans un autre local que celui où les mesures étaient faites, n'est point représenté dans la figure. Il avait 300^{lit} de capacité et contenait 150^{lit} d'eau distillée. La vapeur accumulée à la partie supérieure s'engageait dans un serpentin intérieur au milieu duquel les parcelles d'eau qu'elle entraînait devaient se vaporiser; elle était conséquemment sèche et à saturation. En cet état, elle était conduite dans

(1) REGNAULT, *Relation des expériences*, etc., t. Ier, p. 635, ou *Mémoires de l'Académie*, t. XXI.

une pièce de distribution R par un tube de cuivre AA (*Pl. II*, *fig.* 1 et 2); et, pour éviter tout refroidissement et toute condensation, ce tube AA était enveloppé d'un manchon BB dans lequel circulait un courant de vapeur pris dans la même chaudière.

La pièce de distribution (*Pl. II*, *fig.* 2 et 3) est une boîte cylindrique fermée, dans laquelle on voit un tube central $\alpha\alpha\alpha\alpha$ qui est ouvert par le bas. Une cloche de bronze rodée RR, qu'on manœuvre par un levier extérieur K, tourne dans ce tube comme un robinet dans sa gaine. La vapeur qui arrive dans la boîte pénètre librement sous la cloche R; elle peut s'échapper par un tube δ et venir se liquéfier dans un condenseur entouré d'eau froide, D (*Pl. II*, *fig.* 1). Mais on peut aussi fermer cette issue au moyen du robinet L.

La *fig.* 2 (*Pl. II*) représente une première coupe de la boîte de distribution menée suivant le tube adducteur AA, et la *fig.* 3 (*Pl. II*) une seconde coupe perpendiculaire à la première. On voit dans celle-ci deux conduits opposés CC, C′C′, qui traversent le tube $\alpha\alpha\alpha\alpha$, et qui sont destinés à donner issue à la vapeur. De plus le robinet-cloche R est percé d'un trou latéral O situé à la hauteur de ces conduits (*Pl. II*, *fig.* 4). Si, au moyen du levier K, on tourne l'orifice O vers C, il laissera arriver la vapeur dans CC; si on le dirige vers C′, elle s'échappera par C′C′, et enfin si on le place dans le plan normal, c'est-à-dire dans celui de la *fig.* 3, il sera bouché par les parois $\alpha\alpha\alpha\alpha$, et la vapeur n'aura d'autre issue que le tube δ par lequel elle ira au condenseur. On voit donc que cette vapeur peut être envoyée à volonté vers CC ou vers C′C′ ou vers δ.

Chacun des tubes CC, C′C′ se rend dans un calorimètre (*Pl. II*, *fig.* 1), et chacun de ces calorimètres, identiques entre eux, est composé de deux sphères en cuivre, d'un serpentin, d'un agitateur E ou E′, et d'un thermomètre T ou T′, le tout plongé dans un vase rempli d'eau. En pénétrant dans l'un ou dans l'autre, la vapeur se liquéfie, et, quand l'expérience est terminée, on mesure le poids du liquide condensé en le faisant écouler par un robinet S ou S′ dans un ballon que l'on pèse. Enfin on connaît les poids de chaque calorimètre, et la quantité d'eau que l'on y verse est mesurée dans un vase H jaugé

à toute température, que l'on remplit jusqu'au niveau h_1, et que l'on vide dans C ou dans C′ par les conduits h ou h'. Soit P le poids de chaque calorimètre évalué en eau.

On va concevoir maintenant la marche des expériences quand on opère sous la pression atmosphérique. On met en ébullition l'eau de la chaudière, et pendant trois quarts d'heure on la fait distiller à travers la pièce de distribution R, le tube $\delta\delta$ et le condenseur D. Les appareils ayant pris alors leur état stationnaire, on remplit les deux calorimètres d'eau à t degrés, et l'on fait arriver la vapeur dans C, qui s'échauffe de t à t_1 et gagne $P(t_1 - t)^{\mathrm{cal}}$. D'autre part, si p est le poids de la vapeur condensée, elle a perdu $p\lambda + pC(\tau - t_1)$, C étant la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre t_1 et τ qui, comme on sait, est supérieure à l'unité.

$$p\lambda + pC(\tau - t_1) = P(t_1 - t).$$

Après avoir opéré avec le calorimètre C, on recommence avec le calorimètre C′. Comme ils fonctionnent successivement, l'un subit à la fois les causes perturbatrices et l'action réchauffante de la vapeur pendant que l'autre éprouve uniquement les influences perturbatrices. Conséquemment l'effet éprouvé par le dernier pourra servir à corriger les erreurs qui affectent le premier, si tous deux sont identiques.

Mais, avant d'en venir à ces corrections, il faut compléter la description des appareils. Comme on n'avait point seulement pour but de chercher la chaleur latente de la vapeur saturée sous la pression atmosphérique, il fallait trouver un moyen d'opérer à une pression quelconque. A cet effet, un large réservoir F, plein d'air comprimé ou dilaté, communiquait par le conduit ff avec une boîte M; et de celle-ci partaient des tubes qui se rendaient, c et c' aux calorimètres, ddd au condenseur D, nn à un grand manomètre à air libre, et un dernier tube à la chaudière; par conséquent, tous les appareils étant fermés et en communication avec M, on avait dans tous la même pression H qui était mesurée par le manomètre. L'ébullition de l'eau se produisait à une température constante τ correspondant à la tension $f_\tau = H$, et les expériences se faisaient sous

les diverses pressions absolument comme nous venons de l'expliquer pour la pression atmosphérique.

Il nous reste à parler des corrections qu'il faut faire aux résultats bruts de l'expérience. En construisant son appareil, Regnault avait mis tous ses soins à rendre les deux calorimètres C et C′ absolument identiques. Il espérait ainsi qu'en dirigeant la vapeur à travers l'un sans la faire passer dans l'autre, celui-ci éprouverait les mêmes effets perturbateurs que celui-là et pourrait les mesurer. Par le fait, cette identité n'a pu être réalisée, et il a fallu considérer isolément chacun des deux appareils. Or, pendant le passage de la vapeur, chaque calorimètre éprouve deux actions anormales : l'une de réchauffement par la conductibilité du tube adducteur; on admet qu'elle est proportionnelle à l'excès de température θ de la vapeur sur le calorimètre; l'autre de réchauffement ou de refroidissement par l'air, et l'on sait, d'après la loi de Newton, qu'elle est également proportionnelle à l'excès θ_1 de l'atmosphère sur le calorimètre. Conséquemment, pendant chaque minute, la variation perturbatrice de température peut s'écrire

$$(1) \qquad \Delta t = \Delta\theta + B\theta_1.$$

Cette formule a été vérifiée directement en mesurant, de minute en minute, le réchauffement de l'eau quand la boîte R était chauffée, mais que la vapeur ne passait pas dans les appareils. Cela posé, on opère, pour les mesures définitives, par la méthode exposée précédemment.

1° On mesure le réchauffement $10\Delta t$ pendant dix minutes en faisant passer la vapeur dans la boîte R, mais non dans les calorimètres, et l'on écrit

$$(2) \qquad 10\Delta t = 10A\theta + 10B\theta_1.$$

2° On lance la vapeur dans un calorimètre et l'on observe, de minute en minute, les valeurs moyennes de θ et de θ_1.

3° Enfin, quand on a cessé l'action de la vapeur, on continue d'observer le réchauffement $10\Delta t'$ pendant dix autres minutes, ce qui donne

$$(3) \qquad 10\Delta t' = 10A\theta' + 10B\theta_1.$$

Les deux équations (2) et (3) servent à déterminer les constantes A et B, et, celles-ci étant connues, les échauffements perturbateurs que le calorimètre a éprouvés pendant le passage de la vapeur peuvent se calculer par l'équation (1) en fonction des excès θ et θ_1 qui ont été observés de minute en minute. La somme $\Sigma\Delta t$ de tous ces réchauffements devra être retranchée de la température finale observée, pour obtenir celle qu'on aurait eue s'il n'y avait pas de causes d'erreur, et l'on obtiendra la valeur de l par la formule

$$p\lambda + pC(\tau - t_1) = P(t_1 - \Sigma\Delta t - t).$$

Résultats. — Regnault a obtenu ainsi la chaleur

$$p\lambda + pC(\tau - t_1)$$

nécessaire pour échauffer l'eau de t_1 à τ et la vaporiser à cette température τ. En ajoutant pt_1, c'est-à-dire ce qu'il faut pour échauffer cette eau de zéro à t_1, on obtient la chaleur totale pQ nécessaire pour élever un poids p d'eau de zéro à τ et la transformer ensuite en vapeur saturée à cette température sous la pression maximum f_τ. Ces expériences ont été continuées depuis $0^{atm},2$ jusqu'à $13^{atm},6$; elles se résument par la formule empirique suivante :

$$Q = 606,5 + 0,305\tau.$$

Ce résultat décide une question qui jusqu'alors avait été très controversée. Watt, d'une part, Southern et Crighton [1], de l'autre, s'appuyant sur des expériences très peu complètes, avaient énoncé des lois que nous croyons devoir rappeler.

Watt pensait que, pour élever l'unité du poids de l'eau depuis zéro jusqu'à une température quelconque τ et la transformer en vapeur saturée sous la force élastique maximum f_τ, il faut dépenser une quantité de chaleur Q constante et égale

(1) *Voir* l'article *Vapeur* (Steam) dans la *Philosophie mécanique* de Robison, édit. Brewster, t. II. Watt n'avait fait aucune expérience sur la variation de la chaleur latente de la vapeur d'eau; mais la loi proposée par lui semblait vérifiée par des expériences de Clément et Desormes (voir *Chimie* de Thenard, t. Ier, p. 78).

à $625^{cal},2$. Cette loi est visiblement en contradiction avec les principes de la Théorie mécanique de la chaleur.

D'autre part, Southern et Crighton admirent que la chaleur latente λ est constante à toute température et égale à 525^{cal}, et conséquemment que la chaleur totale est sensiblement

$$Q = 525 + \tau.$$

Les expériences de Regnault prouvèrent que ces lois sont toutes deux fausses; car la chaleur totale $Q = 606,5 + 0,305\tau$ est croissante avec la température, et non point constante comme Watt le supposait. Et, d'un autre côté, la chaleur latente, égale sensiblement à $Q - \tau$, est

$$\lambda = Q - \tau = 606,5 - 0,695\tau,$$

ce qui montre qu'elle est décroissante et non pas indépendante de τ, comme l'admettaient Southern et Crighton.

Cette dernière formule fait voir que λ diminue quand la température augmente, et s'il était permis de supposer qu'elle soit générale, la chaleur latente deviendrait nulle pour $\tau = \frac{605,5}{0,695}$, c'est-à-dire 866° environ. Bien qu'on ne puisse légitimement prolonger jusqu'à des températures aussi élevées une relation empirique établie entre des limites beaucoup plus basses, il est cependant très naturel d'admettre que la chaleur latente de vaporisation de l'eau, après avoir diminué progressivement, finit par s'annuler, et cela, très probablement, à une température inférieure à celle que nous venons de calculer.

Cela explique comment, dans les expériences de Cagniard-Latour et d'Andrews, des liquides chauffés en vase clos passaient presque instantanément de l'état gazeux à l'état liquide et inversement. On avait évidemment atteint, dans ces expériences, des températures très voisines de celle où la chaleur latente de vaporisation des liquides expérimentés devient rigoureusement nulle.

CHALEUR SPÉCIFIQUE MOYENNE DE LA VAPEUR D'EAU SOUS PRESSION CONSTANTE. — En surchauffant la vapeur d'eau, Regnault a obtenu, dans quatre séries d'expériences, les valeurs suivantes

de sa chaleur spécifique : 0,46881; 0,48111; 0,48080; 0,47963. Il en a conclu que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous pression constante est invariable dans les limites de température où il a opéré, et il adopte pour la représenter le nombre 0,4805. Rappelons que (¹) la chaleur spécifique de la vapeur d'eau aux températures très élevées n'est certainement pas constante : elle croît régulièrement quand la température s'élève jusqu'à 3500°.

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION DES LIQUIDES ET CHALEUR SPÉCIFIQUE DES VAPEURS SOUS PRESSION CONSTANTE. — Regnault (²) a étendu ses recherches à un certain nombre de liquides.

Pour opérer à leur température d'ébullition normale ou au-dessus, il employait un appareil analogue à celui qui avait servi pour la vapeur d'eau, mais de plus petites dimensions. On faisait arriver la vapeur dans le bain d'huile où on la surchauffait jusqu'à $\mathfrak{T}$, à 10° ou 15° au-dessus de la température d'ébullition normale; puis on recommençait l'expérience, mais en portant la vapeur à une température $\mathfrak{T}'$ très supérieure. On déterminait avec soin la chaleur nécessaire pour élever le liquide à sa température d'ébullition, et l'on avait tous les éléments pour déterminer la chaleur latente du liquide et la chaleur spécifique de sa vapeur.

On remarque toutefois que la chaleur abandonnée de $\mathfrak{T}'$ à $\mathfrak{T}$ est très petite, tandis que la chaleur latente est considérable; la chaleur spécifique moyenne des vapeurs se trouve donc affectée par toutes les inexactitudes des mesures (³) et par

---

(¹) *Voir* p. 82*.

(²) Regnault, *Recherches*, etc., t. II, p. 163.

(³) M. Eilhard Wiedemann a proposé récemment (*Annalen der Physik*, nouvelle série, par Wiedemann, t. II, p. 195; 1881) une méthode pour la détermination directe de la chaleur spécifique sous pression constante des vapeurs, applicable aux liquides qui bouillent à des températures comprises entre zéro et 100°. On provoque l'ébullition à basse température en faisant un vide plus ou moins complet dans l'appareil distillatoire; la vapeur dégagée est surchauffée dans un bain-marie de paraffine, et traverse un petit calorimètre dont la température initiale (de 20 à 30°) est supérieure à la température de condensation de la vapeur sous la pression employée. Toute la chaleur cédée au calorimètre est due au refroidissement de la vapeur; l'expérience dure de cinq

suite elle est moins bien connue que la chaleur latente (¹).

Le Tableau suivant contient les principaux résultats obtenus par Regnault, en ce qui concerne les chaleurs spécifiques :

Chaleurs spécifiques des vapeurs sous pression constante.

Chlorure d'éthyle......	0,27376	Acétate d'éthyle.......	0,40082
Éther................	0,47966	Acétone..............	0,41246
Alcool................	0,45341	Chlorure d'éthylène....	0,22931
Sulfure de carbone.....	0,15696	Chloroforme...........	0,15666
Benzine...............	0,3754	Chlorure de silicium....	0,1322
Essence de térébenthine.	0,5061	Protochl. de phosphore.	0,13473
Alcool méthylique	0,45802	Chlorure d'arsenic.....	0,11224
Sulfure d'éthyle........	0,40081	Bichlorure d'étain......	0,09388

En ce qui concerne l'acide carbonique et le sulfure de carbone, Regnault a constaté que la chaleur spécifique à pression constante ne peut être considérée comme invariable ; elle croît avec la température. Il est probable qu'il en est de même pour les autres vapeurs prises à une température suffisamment élevée ou sous une pression assez considérable.

à six minutes ; les nombres obtenus sont d'accord avec ceux de Regnault, mais ils prouvent que les chaleurs spécifiques des vapeurs croissent d'une manière notable par l'élévation de la température.

(¹) Regnault a employé une antre méthode pour la détermination des chaleurs latentes à basse température. Elle consiste essentiellement à introduire, dans un calorimètre à température θ, un poids connu de liquide à la même température, et à provoquer son ébullition par une diminution suffisante de la pression. Le liquide se vaporise complètement, et le calorimètre s'abaisse de la température θ à la température finale θ'. Désignons par K les pertes de chaleur éprouvées par le calorimètre pendant l'expérience, par P son poids évalué en eau. Il a perdu une quantité de chaleur $P(\theta-\theta'+K)$.

D'autre part, le poids p du liquide s'abaisse de θ à la température τ de son ébullition à la pression à laquelle on le soumet, et perd ainsi $pC(\theta-\tau)^{\mathrm{cal}}$. En même temps, la vapeur formée absorbe $p\lambda^{\mathrm{cal}}$ et se réchauffe en s'échappant du calorimètre jusqu'à la température de celui-ci, qui est, en moyenne, $\frac{\theta+\theta'}{2}$.

On aura donc, en désignant par C' la chaleur spécifique de la vapeur,

$$P(\theta-\theta'+K)+pC(\theta-\tau)=p\lambda+pC'\left(\frac{\theta+\theta'}{2}-\tau\right).$$

Une légère incertitude règne sur la valeur de la vraie température d'ébullition τ, déduite de la pression lue au manomètre.

Quant aux chaleurs latentes, on a pu, en général, les représenter par des formules à trois termes

$$\lambda = a + b\tau + c\tau^2.$$

On a pour les liquides suivants :

	a.	b.	c.
Sulfure de carbone........	90,0	−0,08922	−0,0004938
Éther....................	94,0	−0,07901	−0,0008514
Benzine..................	109,0	−0,13550	−0,0005885
Chloroforme..............	67,0	−0,09485	−0,0000507
Chlorure de carbone C^2Cl^4.	52,0	−0,05173	−0,0002626
Acétone..................	140,5	−0,13999	−0,0009125

L'alcool présente des bizarreries singulières. Le Tableau suivant contient, d'après Regnault, la chaleur totale de vaporisation Q et la chaleur latente λ de 10° en 10° :

τ.	Q.	.	τ.	Q.	λ.
°			°		
0......	236,5	236,5	80.....	265,2	213,1
10......	244,4	238,8	90.....	266,0	206,0
20......	252,0	240,6	100.....	267,3	199,1
30......	258,0	240,5	110.....	269,6	192,9
40......	262,0	238,3	120.....	272,5	186,8
50......	264,0	233,8	130.....	276,0	181,0
60......	265,0	227,6	140.....	280,5	175,8
70......	265,2	220,6	150.....	285,3	170,5

CAS DES VAPEURS DONT LA DENSITÉ VARIE AVEC LA TEMPÉRATURE. — Il est intéressant de savoir comment varie la chaleur spécifique des vapeurs dont la densité change avec la température. L'acide hypoazotique et l'acide acétique, particulièrement remarquables à cet égard, ont été étudiés récemment par MM. Berthelot et Ogier (¹).

1° *Acide hypoazotique*. — Ce gaz n'atteint sa densité théorique que vers 150°; elle est sensiblement la moitié de celle qu'il possède à 27°.

(¹) Berthelot et Ogier, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXX, p. 382 et 400 (1883); et *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. III, p. 520 et 522

Le gaz hypoazotique est surchauffé dans une étuve à des températures graduellement croissantes, par intervalles successifs de 40° à 50°, depuis 30° jusqu'à 300°. Il traverse ensuite un calorimètre chauffé préalablement de 28° à 30° et l'on mesure la chaleur totale cédée par le gaz au calorimètre.

La chaleur spécifique moyenne du gaz, calculée de 50° en 50°, décroît d'abord jusque vers 150°, c'est-à-dire jusqu'à la température où la densité de vapeur devient constante; au-dessus de ce point, la chaleur spécifique croît avec la température, comme cela a lieu pour les autres corps d'une manière habituelle, c'est-à-dire que l'acide hypoazotique rentre dans la règle générale dont il s'écartait jusque-là. On doit en conclure qu'entre 27° et 150° la chaleur absorbée par le gaz hypoazotique est la somme de deux quantités de chaleur : celle qu'il absorberait s'il ne changeait pas d'état moléculaire, celle qui est absorbée par ce changement lui-même. La quantité de chaleur absorbée en excès par ce gaz, en passant de 27° à 150°, est supérieure à la chaleur même de vaporisation. Elle correspond aux changements de densité et de coloration que l'on a constatés depuis longtemps; le changement, quel qu'il soit, qui s'opère dans la constitution du gaz, est également manifesté par les trois sortes de phénomènes.

2° *Acide acétique.* — L'acide acétique, dont nous avons étudié précédemment les variations de densité de vapeur ([1]), n'entre en ébullition qu'à 118°. Pour étudier les variations de sa chaleur spécifique, MM. Berthelot et Ogier ont dû déterminer d'abord la quantité de chaleur abandonnée par l'acide acétique, en se condensant à 118° et se refroidissant à l'état liquide jusqu'à la température ordinaire.

Les phénomènes observés sont les mêmes que pour l'acide hypoazotique, c'est-à-dire que la chaleur spécifique moyenne décroît rapidement d'abord, plus lentement ensuite jusque vers 230° ou 240°, température où la densité de vapeur de l'acide acétique devient constante. Les expériences n'ayant été poussées que jusqu'à 300°, on n'a pu observer l'accroissement qu'a manifesté ensuite l'acide hypoazotique, mais il est vrai-

---

([1]) 1er fascicule, p. 208.

semblable que l'on constaterait cet accroissement à une température plus haute.

L'excès de chaleur absorbée de 118° à 240° est considérable et correspond au changement des propriétés moléculaires de l'acide acétique. Une remarque singulière, c'est que la chaleur totale, somme de la chaleur de vaporisation λ et de transformation θ pour l'acide hypoazotique et pour l'acide acétique, rapportée à la molécule de ces corps, est sensiblement égale à la chaleur latente moléculaire de l'eau ou de l'alcool.

Acide hypoazotique...	$\lambda = 5300$	$\theta = 4300$	$\lambda + \theta = 9600$
Acide acétique.......	$\lambda = 5095$	$\theta = 4810$	$\lambda + \theta = 9905$
Eau................	»	»	$\lambda = 9650$
Alcool..............	»	»	$\lambda = 9800$

Ceci semble indiquer qu'il s'agit réellement d'une somme de travaux pareille dans ces divers cas, c'est-à-dire d'un phénomène purement physique. Le travail de la vaporisation s'effectue d'un seul coup pour l'eau et la plupart des corps, tandis qu'il paraît réparti sur un certain intervalle de température pour les corps qui, comme l'acide hypoazotique ou l'acide acétique, ont une densité de vapeur variable avec la température.

Chaleurs latentes moléculaires de vaporisation des éléments et de leurs principaux composés rapportées à un même volume gazeux (22^lit,32) *sous la pression atmosphérique* (¹).

NOMS.	FORMULES.	POIDS moléculaires.	CHALEURS latentes moléculaires	AUTEURS.
Brome (²)	Br^2	160	6991	Berthelot et Ogier.
Iode	I^2	254	6000	Favre.
Soufre	S^4	64	4600	Id.
Mercure	Hg^2	200	15400	Id.
Eau	H^2O^2	18	9650	Regnault.
Ammoniaque	AzH^3	17	4400	Id.
Acide fluorhydrique	HFl	20	7200	Guntz.
Protoxyde d'azote	2AzO	44	4400	Favre.
Acide hypoazotique	AzO^4	46	4300	Berthelot.
Acide azotique anhydre	$2AzO^5$	108	4800	Id.
» hydraté	AzO^6H	63	7250	Id.
Acide sulfureux	$2SO^2$	64	6200	Favre.
Acide sulfurique anhydre	S^2O^6	80	11800	Berthelot.
Chlorure stannique	$2SnCl^2$	260	7600	Regnault.
» phosphoreux	$PhCl^3$	137,5	6900	Id.
» arsénieux	$AsCl^3$	181,5	8400	Id.
» de bore	$BoCl^3$	117,5	4500	Berthelot.
» de silicium	$SiCl^4$	170	6350	Ogier.
Acide carbonique (solide)	$2CO^2$	44	6100	Favre.
Chlorure de soufre	S^2Cl^2	135	6700	Ogier.
Sulfure de carbone	$2CS^2$	76	6400	Regnault.
Acide cyanhydrique	C^2AzH	27	5700	Berthelot.
Benzine	$C^{12}H^6$	78	7200	Regnault.
Chloroforme	C^2HCl^3	119,5	7300	Id.
Chlorure d'éthyle	$C^4H^4(HCl)$	64,5	6450	Id.
Bromure d'éthyle	$C^4H^4(HBr)$	109	6700	Berthelot.
Iodure d'éthyle	$C^4H^4(HI)$	156	7500	Id.
Alcool méthylique	$C^2H^2(H^2O^2)$	32	8450	Id.
» éthylique	$C^4H^4(H^2O^2)$	46	9800	Regnault.
» propylique	$C^6H^6(H^2O^2)$	60	9950	Diakonoff.
» amylique	$C^{10}H^{10}(H^2O^2)$	88	10700	Regnault.
Acétone	$C^6H^6O^2$	58	7500	Id.
Chloral	$C^4HCl^3O^2$	147,5	8000	Berthelot.
Acide formique	$C^2H^2O^4$	46	4800	Berthelot et Ogier.
» acétique	$C^4H^4O^4$	60	5100	Id.
» butyrique	$C^8H^8O^4$	88	10100	Favre et Silbermann
» valérique	$C^{10}H^{10}O^4$	102	10600	Id.
Acétate d'éthyle	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$	88	10900	Regnault.
Éther ordinaire	$C^4H^4(C^4H^6O^2)$	74	6500	Id.

(¹) Ce Tableau est extrait d'un Tableau plus complet, publié dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1885, p. 700-704.

(²) Berthelot et Ogier, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 410; 1883.

CHAPITRE VII.

DISSOLUTION.

Dissolution des corps solides. — Chaleur de dissolution. — Sursaturation. — Congélation des dissolutions salines. — Mélanges réfrigérants. — Phénomènes thermiques accompagnant le mélange des liquides.

Dissolution des gaz. — Interprétation des lois de Dalton. — Sursaturation des solutions gazeuses. — Chaleur latente de dissolution des gaz. — Absorption des gaz par les corps solides.

DISSOLUTION DES CORPS SOLIDES. — CHALEUR DE DISSOLUTION. — On appelle *coefficient de solubilité* d'un corps solide le poids maximum de ce solide, qui peut être dissous par l'unité de masse du dissolvant, à la température que l'on considère. En général, quand la température s'élève, le coefficient de solubilité augmente, mais on n'a pas réussi jusqu'à présent à représenter sa variation par des formules de quelque généralité : on s'est contenté de figurer les résultats des expériences par des courbes construites en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les coefficients de solubilité correspondants. Pour un certain nombre de sels anhydres, on obtient ainsi des lignes droites : par exemple, pour les chlorures, bromures et iodures de potassium et de sodium anhydres [1], tandis que pour le bromure et l'iodure de sodium hydratés on obtient des lignes courbes tournant leur concavité aux ordonnées positives. On trouvera dans les Traités de Chimie les *courbes de solubilité* des principaux sels dans l'eau.

---

[1] DE COPPET, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 411; 1883.

Le phénomène de la dissolution, quand il n'est pas accompagné d'une combinaison, a pour conséquence une absorption de chaleur latente, ce qui le rapproche de la fusion; remarquons toutefois que la quantité de chaleur absorbée ne dépend pas seulement du poids du corps dissous, mais encore de la quantité du dissolvant employé. La dissolution d'un solide est en effet une opération assez complexe, qu'on peut envisager comme une fusion accompagnée de la diffusion du liquide produit dans la masse du dissolvant.

Le Tableau suivant (¹) fournit, à titre d'exemple, quelques renseignements sur la chaleur de dissolution des sels. On suppose que la quantité d'eau ajoutée au sel est assez grande pour que l'addition d'une nouvelle quantité d'eau ne produise plus aucun phénomène thermique appréciable :

(¹) D'après les Tableaux publiés par M. Berthelot dans son *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. Iᵉʳ, p. 527 et suivantes.

NOMS.	FORMULES.	ÉQUIVALENTS.	CHALEURS de dissolution rapportées à 1 équivalent.	AUTEURS.
Chlorure de potassium.....	KCl	74,6	— 4200	Berthelot.
» de sodium.......	NaCl	58,5	— 1100	Id.
Bromure de potassium......	KBr	119,1	— 5400	Id.
» de sodium { anhydre	NaBr	103	— 300	Id.
» de sodium { hydraté	NaBr,4HO	139	— 4450	Id.
Iodure de potassium........	KI	167,1	— 5300	Id.
» de sodium { anhydre.	NaI	186	+ 1300	Id.
» de sodium { hydraté.	NaI,4HO	222	— 4000	Id.
Chlorure de strontium { anhydre......	SrCl	79,3	+ 5500	Id.
Chlorure de strontium { hydraté......	SrCl,6HO	133,3	— 3600	Id.
Azotate de potasse.........	$KAzO^6$	101,1	— 8300	Id.
» de soude..........	$NaAzO^6$	85	— 4700	Id.
» d'ammoniaque.....	AzH^4AzO^6	80	— 6200	Id.
» de chaux { anhydre	$CaAzO^6$	82	+ 2000	Thomsen.
» de chaux { hydraté.	$CaAzO^6$,4HO	118	— 3800	Berthelot.
» d'argent...........	$AgAzO^6$	170	— 5700	Id.
Chlorate de potasse........	$KClO^6$	122,5	— 10000	Id.
» de soude.........	$NaClO^6$	106,5	— 5600	Id.
Iodate de potasse..........	KIO^6	214	— 6000	Id.
Perchlorate de potasse.....	$KClO^8$	138,5	— 12100	Id.
Sulfate de potasse.........	KSO^4	87,1	— 3100	Id.
» de soude { anhydre.	$NaSO^4$	71,0	+ 400	Id.
» de soude { hydraté.	$NaSO^4$ + 10HO	161,0	— 9100	Id.
Sulfate de magnésie { anhyd.	$MgSO^4$	60	+ 10200	Favre.
Sulfate de magnésie { hydr..	$MgSO^4$ + 7HO	123	— 2000	Grandeau.
Sulfate de zinc { anhydre....	$ZnSO^4$	80,5	+ 9100	Id.
Sulfate de zinc { hydraté....	$ZnSO^4$ + 7HO	143,5	— 2200	Id.
Sulfate de fer hydraté.....	$FeSO^4$ + 7HO	139	— 2300	Id.
Sulfate de cuivre { anhydre..	$CuSO^4$	79,7	+ 8100	Id.
Sulfate de cuivre { hydraté..	$CuSO^4$ + 5HO	124,7	— 1450	Id.
Phosphate de soude.......	$PhO^5$2NaOHO + 24HO	358	— 22900	Thomsen.
Carbonate de potasse.......	KO,CO^2	69,1	+ 3300	Berthelot.
» de soude........	NaO,CO^2 + 10HO	143	— 8100	Thomsen.

Pour les sels anhydres, tantôt il y a dégagement et tantôt absorption de chaleur par la dissolution; mais, pour les sels hydratés, c'est très généralement une forte absorption de chaleur, tout au moins quand le sel est au maximum d'hydra-

tation. On doit en conclure que, quand il y a dégagement de chaleur, l'effet propre de la dissolution, qui est toujours une absorption de chaleur, se trouve masqué par un dégagement de chaleur plus intense dû à une action chimique. La comparaison des chaleurs de dissolution d'un même sel anhydre et hydraté permet justement de reconnaître quelle est la quantité de chaleur dégagée par la combinaison du sel avec l'eau.

SURSATURATION. — Le corps dissous n'étant maintenu à l'état liquide que par la présence du dissolvant, si l'on évapore celui-ci, le corps dissous revient à l'état solide. Il en est de même quand on refroidit la dissolution, saturée à chaud, d'un corps dont la solubilité croît avec la température. Dans les deux cas le corps *cristallise*.

Fig. 45.

D'ailleurs la solidification des corps dissous présente les mêmes particularités que celle des corps fondus; à la surfusion correspond la *sursaturation*.

L'expérience relative à la sursaturation du sulfate de soude est aujourd'hui tout à fait classique. On fait bouillir 100gr d'eau avec 400gr de sulfate de soude dans un tube que l'on ferme à la lampe (*fig.* 45) et qu'on abandonne à la température ordinaire. La cristallisation ne se produit pas, et cependant la dissolution froide peut contenir jusqu'à huit fois plus de sel qu'elle n'en dissoudrait à la température où elle se trouve.

Mais, si l'on vient à briser la pointe du tube, toute la masse liquide se prend subitement en un magma de cristaux entrelacés. En même temps, il y a dégagement de chaleur latente et la température s'élève assez pour faire bouillir de l'éther placé dans un petit tube qu'on plonge au milieu de la masse. Cette dernière expérience réussit mieux encore avec une dissolution sursaturée d'acétate de soude : la température peut alors monter à 55°.

M. Gernez ([1]) a fait une étude toute particulière du phénomène de la sursaturation. Il a reconnu que l'introduction, dans

([1]) GERNEZ, *Annales de l'École Normale*, 1re série, t. III, p. 167, et 2e série, t. V, p. 9.

un liquide sursaturé, d'un cristal de même espèce que ceux qui peuvent se former en provoque la solidification immédiate, tandis qu'un cristal d'une autre espèce demeure sans action. Ainsi, avec le sulfate de soude, il se dépose quelquefois à chaud des cristaux de sulfate à 7 équivalents d'eau, $NaO, SO^3 + 7HO$, qui occupent le fond du tube et au contact desquels le liquide froid, contenant l'hydrate à 10 équivalents $NaO, SO^3 + 10HO$ (sulfate de soude ordinaire), demeure sursaturé.

Quand on brise la pointe du tube et que l'air se précipite à l'intérieur, il entraîne presque nécessairement des parcelles cristallines demeurées sur les parois du tube, et alors le sulfate de soude se solidifie.

On peut faire cesser la sursaturation en introduisant dans le liquide un cristal isomorphe avec la substance dissoute. Ainsi le sulfate de soude $NaO, SO^3 + 10HO$ fait cristalliser le chromate de soude $NaO, CrO^3 + 10HO$. La forme cristalline a donc dans ces phénomènes une importance à peu près exclusive; on peut s'en assurer par l'expérience suivante : il existe deux tartrates de soude et d'ammoniaque qui diffèrent, quand ils sont dissous, par la propriété de faire tourner, l'un vers la droite, l'autre vers la gauche, le plan de polarisation de la lumière et, quand ils sont cristallisés, par une facette hémiédrique placée à droite ou à gauche. Si on les mêle, qu'on en prépare une solution sursaturée et qu'on y introduise un petit cristal de l'un ou l'autre de ces deux sels, on détermine aussitôt et exclusivement la solidification de ce sel, tandis que l'autre demeure dissous.

Quelque puissante que soit l'action exercée par l'introduction dans la liqueur d'une forme cristalline identique à celle du corps dissous, elle ne constitue pourtant pas le moyen unique de rompre l'équilibre instable des solutions sursaturées. Un certain nombre de solutions cristallisent sous l'influence d'actions mécaniques, spécialement quand on frotte vivement deux corps au sein du liquide; et, dans tous les cas, il suffit, pour provoquer la solidification, d'un refroidissement poussé assez loin.

CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS SALINES. — Tout le monde sait que les solutions salines ne se congèlent pas à la température

de zéro. Blagden (1) avait trouvé, dès 1788, que l'abaissement du point de congélation de certaines dissolutions salines est proportionnel à la quantité de sel dissous. Cette loi a été l'objet d'études nombreuses, parmi lesquelles nous signalerons celles de Despretz (2), de MM. Rossetti (3), de Coppet (4), Rüdorff (5) et Raoult (6). Leur premier résultat a été de montrer qu'il convient de distinguer entre les dissolutions concentrées et les dissolutions très étendues. Pour ces dernières, la loi de Blagden est toujours applicable et l'on voit apparaître des relations simples qui font défaut pour les solutions concentrées. Nous nous occuperons d'abord de ces dernières.

1° *Dissolutions concentrées.* — Nous avons déjà indiqué en passant (*voir* Ire Partie, p. 66 et 67) le résultat des expériences de Despretz et de M. Rossetti. Les recherches plus étendues de M. Rüdorff conduisent aux conclusions suivantes :

1° La loi de Blagden est exacte pour certains sels, tels que les chlorures de potassium, d'ammonium, etc.

2° Pour d'autres sels, le rapport $\frac{C}{p}$ de l'abaissement C du point de congélation à la quantité p de sel dissous croît toujours avec p. M. Rüdorff croit pouvoir expliquer cette différence en admettant que dans le premier cas le sel dissous existe à l'état anhydre dans la dissolution ; tandis que, dans le second, la substance dissoute est un hydrate à proportions définies.

3° Enfin certains sels, le chlorure de sodium par exemple, ne peuvent être rangés dans aucune de ces deux catégories ; il en résulterait, d'après M. Rüdorff, que l'état du sel dissous change avec le degré de concentration.

---

(1) Blagden, *Philosophical Transactions*, p. 143 et 311 ; 1788.

(2) Despretz, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXX, p. 5, et t. LXXIII, p. 296 ; 1839-1840.

(3) Rossetti, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 370 ; 1869.

(4) De Coppet, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 366 (1871) ; t. XXV, p. 502 ; t. XXVI, p. 98.

(5) Rudorff, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 480 ; 1869.

(6) Raoult, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 16 ; 1884.

Les recherches récentes de M. Guthrie (1), en confirmant d'une manière générale la manière de voir de M. Rüdorff, ont jeté une certaine lumière sur la question. Ses études ont porté d'abord sur les solutions de sel marin.

Quand on soumet au refroidissement une solution étendue de sel, la glace commence à se former à une température d'autant plus basse que le poids de sel dissous est plus grand; mais c'est de l'eau pure qui se congèle, ainsi que l'avaient déjà annoncé Tyndall (2) et Faraday (3). La liqueur se concentre donc, à mesure que la température s'abaisse, et à — 22° elle se prend en masse. Sa composition correspond alors à la formule $NaCl + 10HO$, et sa teneur en sel anhydre est de 23,8 pour 100.

Les choses se passent d'une tout autre manière quand on soumet à l'action du froid une solution concentrée de sel marin. On obtient alors, à une température suffisamment basse, des cristaux de chlorure de sodium bihydraté $NaCl + 2HO$, et par conséquent la liqueur perd de sa concentration jusqu'à — 22°; la portion non encore solidifiée possède justement la composition $NaCl + 10HO$, et se prend en masse par le refroidissement.

On s'explique l'ensemble de ces faits, en admettant l'existence d'un *cryohydrate* (4) de sel marin à 10 équivalents d'eau, solide au-dessous de — 22°, et subissant à cette température la fusion aqueuse que certains hydrates définis, l'acide borique par exemple, ne subissent qu'à une très haute température.

M. Guthrie pense que l'existence du cryohydrate $NaCl + 10HO$ permet de rendre compte des particularités que présente l'emploi du mélange réfrigérant de neige et de sel marin. La température produite par le mélange serait justement — 22°, c'est-à-dire la température de fusion du cryohydrate; de telle sorte que le degré de froid obtenu serait indépendant, dans de larges

(1) Guthrie, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XLIX, et 5e série, t. II; 1875-1876.

(2) Tyndall, *Philosophical Transactions*, t. CXLVIII, p. 210.

(3) Faraday, *Proceedings of the Royal Society*, t. X, p. 440.

(4) Hydrate de congélation.

limites, de la proportion et de la température initiale des corps mêlés. Contrairement à l'opinion généralement admise jusqu'ici, M. Guthrie a démontré qu'on peut d'avance refroidir la glace et le sel à — 15°, sans en retirer aucun avantage : la température du mélange ne s'abaisse pas au-dessous de — 22°.

Ces faits ne sont pas particuliers au sel marin. Tous les sels étudiés par M. Guthrie lui ont fourni des cryohydrates, contenant en général beaucoup plus d'eau que les hydrates des mêmes sels jusqu'alors connus. L'iodure de potassium, que l'on ne connaît qu'à l'état anhydre, donne un cryohydrate à 8,5 équivalents d'eau : le sulfate de soude en donnerait un à 165 équivalents.

Les liquides peuvent aussi fournir des cryohydrates : le cryohydrate d'alcool, solide à — 34°, correspond à la formule $C^4H^6O^2 + 8HO$. La dissolution aqueuse saturée d'éther se solidifie à — 2° en une masse homogène, combustible avec une flamme pâle.

2° *Dissolutions étendues*. — Le cas des dissolutions étendues a été étudié surtout par M. Raoult. Ce physicien, après s'être assuré que la loi de Blagden est applicable aux dissolutions qui contiennent moins de $\frac{1}{100}$ de leur poids de sel, a mesuré les abaissements du point de congélation produites par un grand nombre de substances solides, dissoutes dans l'eau, la benzine, la nitrobenzine, le bibromure d'éthylène, l'acide formique et l'acide acétique, et en a déduit, par la loi de Blagden, l'abaissement rapporté au poids moléculaire du corps dissous. Voici les conclusions assez simples auxquelles il est arrivé.

1° Il y a, dans chaque dissolvant, un abaissement moléculaire *maximum* de congélation, c'est-à-dire que, dans un dissolvant donné, aucune substance ne produit un abaissement moléculaire supérieur à un chiffre déterminé, variable d'ailleurs avec la nature du dissolvant. Cet abaissement maximum est de 47° dans l'eau, de 39° dans l'acide acétique, de 29° dans l'acide formique, de 73° dans la nitrobenzine et de 119° dans le bibromure d'éthylène. Il paraît aussi y avoir un abaissement moléculaire *minimum* de congélation, sensiblement égal au tiers de l'abaissement maximum dans chaque dissolvant.

2° Dans tous les liquides, les abaissements moléculaires de

congélation dus aux différents corps se rapprochent de deux valeurs invariables pour chaque liquide et dont l'une est sensiblement double de l'autre. La plus grande se produit plus souvent que la plus faible et, dans tous les dissolvants étudiés (sauf l'eau), se rapproche beaucoup de l'abaissement moléculaire maximum.

Tous les sels alcalins en dissolution dans l'eau présentent un abaissement moléculaire voisin de 37°. *Toutes les matières organiques* en dissolution dans l'eau, à l'exception des ammoniums hydratés, ont un abaissement moléculaire voisin de 18°,5. Ces règles sont assez précises pour qu'elles puissent, d'après M. Raoult, être employées à la détermination des poids moléculaires.

3° Si l'on rapporte, à l'aide de la loi de Blagden, les abaissements moléculaires maxima de congélation *à 1 molécule de substance dissoute dans* 100 *molécules de dissolvant,* on trouve un nombre sensiblement constant pour tous les dissolvants, excepté pour l'eau.

Eau........................	47 : 18 = 2,61
Acide formique..............	29 : 46 = 0,63
Acide acétique..............	39 : 60 = 0,65
Benzine.....................	50 : 78 = 0,64
Nitrobenzine................	73 : 123 = 0,59
Bibromure d'éthylène.........	119 : 188 = 0,63

Mélanges réfrigérants. — Nous avons vu que la dissolution dans l'eau de la plupart des sels hydratés et d'un assez grand nombre de sels anhydres est accompagnée d'une absorption de chaleur. Il suffira de dissoudre dans l'eau du sulfate de soude du commerce $NaO, SO^3 + 10HO$, ou de l'azotate d'ammoniaque AzH^4O, AzO^5 pour produire un abaissement notable de température. Les *mélanges réfrigérants* les plus simples ne sont, à proprement parler, que des dissolutions ([1]).

([1]) R. Boyle (*Historia experimentalis de frigore*, Lond., 1665, et *Transactions philosophiques*, n° 15) avait déjà remarqué l'abaissement de température qui accompagne la dissolution du sel ammoniac dans l'eau, et l'abaissement plus considérable qui résulte du mélange de la neige avec les acides ou les sels. Mais c'est surtout au siècle suivant que Réaumur (*Mémoires de l'Aca-*

On peut encore obtenir des mélanges réfrigérants dans des conditions plus complexes, où l'origine du froid produit est dans un changement d'état, accompli à la faveur d'une action chimique qui dégage de la chaleur. Par exemple, quand on mêle 4 parties en poids de neige et 1 partie d'acide sulfurique, la neige fond, l'eau de fusion dissout l'acide sulfurique et la température s'abaisse fortement. Pour analyser ce qui se passe, il suffit de savoir : 1° que 1^{gr} de glace à 0° absorbe 80^{cal} en passant à l'état liquide; 2° que la dissolution d'un équivalent d'acide sulfurique (49^{gr}) dans n équivalents d'eau ($9n^{gr}$) dégage un nombre de calories ([1])

$$q = \frac{n}{n + 1,59} 8960.$$

Appliquant ces données à l'expérience précédente, on trouve que la chaleur absorbée par la neige est de 320^{cal} et que la chaleur dégagée par la dissolution de l'acide sulfurique ($n = 21,777$) est $\frac{q}{49} = 170^{cal},4$. Il y a donc en définitive une absorption de $149^{cal},6$, ce qui explique l'abaissement de température. Pour le calculer, il suffit de connaître la chaleur spécifique du mélange produit. Elle est, d'après Pfaundler, égale à

$$C_n = \frac{8,45 + 9,15n}{47 + 9n}$$

pour $n > 5$, et à

$$C'_n = \frac{16,25 + 7,6n}{49 + 9n}$$

---

démie, 1734), Fahrenheit et un grand nombre d'autres savants indiquèrent la composition et l'usage des mélanges réfrigérants usuels (*voir* le *Dictionnaire de Gehler*, article KUNSTICHE KALTE, t. X, p. 853 et suivantes).

Il convient encore de signaler les recherches de Walker (*Transactions philosophiques*, t. XXXIX, 2e Partie, p. 199) qui parvint à congeler le mercure, même en été, et celles de Fourcroy et Vauquelin (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIX, p. 281), de Guyton-Morveau (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIX, p. 290), et de Tralles (*Journal de l'École Polytechnique*, 1er cahier, p. 123).

([1]) PFAUNDLER, *Jahresbericht der Chemie*, p. 122 (1869), et p. 59-61 (1875).

pour $n < 5$, par gramme du mélange. Dans le cas actuel, le poids p du mélange étant égal à 5, l'abaissement de température calculé est de $-\frac{149,6}{5C_n} = -35°$. Pratiquement, l'abaissement de température sera toujours plus faible et, en tout cas, il sera limité au point de congélation du mélange.

Si l'on avait mêlé 4 parties d'acide sulfurique pour 1 partie de neige ($n = 1,361$), la chaleur absorbée par la neige aurait été 80^{cal}, la chaleur dégagée par la dissolution, 365^{cal}; en définitive, il y aurait eu dégagement de 285^{cal}. L'élévation de température serait $\frac{285}{5C'_n} = +131°,4$. Pratiquement l'élévation de température obtenue sera moins forte, à cause des pertes de chaleur inévitables et, en particulier, de celle qui résulte de l'évaporation.

Nous signalerons parmi les mélanges réfrigérants les plus employés : 1° celui de 8 parties de sulfate de soude pour 5 parties d'acide chlorhydrique; 2° le mélange de glace et de sel marin, dont nous avons étudié les propriétés dans l'article précédent; 3° enfin le mélange de 4 parties de chlorure de calcium pour 3 parties de neige, qui produit un abaissement de température de $-51°$.

PHÉNOMÈNES THERMIQUES ACCOMPAGNANT LE MÉLANGE DES LIQUIDES. — Le mélange de deux liquides qui n'exercent pas d'action chimique l'un sur l'autre est cependant presque toujours accompagné d'une variation de volume et d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Ces phénomènes complexes ont été étudiés avec beaucoup de soin par MM. Bussy et Buignet (¹). Nous empruntons à leur Mémoire le Tableau suivant :

Mélange.	Température initiale.	Température finale.	Variation de température
50 alcool................ 50 sulfure de carbone.....	21°,90	16°,30	— 5°,60
50 chloroforme.......... 50 sulfure de carbone....	21,60	16,60	— 5,00

(¹) Bussy et Buignet, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4ᵉ série, t. IV, p. 5; 1865.

Mélange.	Température. Initiale.	Température. finale.	Variation de température
50 éther............... / 50 sulfure de carbone.....	21°,40	17°,85	— 3°,55
50 éther............... / 50 alcool...	23,40	20,20	— 3,20
50 essence de térébenthine / 50 alcool................	22,40	22,00	— 2,40
50 essence de térébenthine / 50 sulfure de carbone.....	21,60	19,40	— 2,20
50 acide acétique......... / 50 eau distillée....... ..	16,00	14,80	— 1,20
50 éther................ / 50 essence de térébenthine	22,60	22,00	— 0,60
50 chloroforme........... / 50 alcool................	20,10	23,00	+ 2,90
50 alcool................ / 50 eau distillée..........	22,00	29,30	+ 7,30
50 éther................ / 50 chloroforme	22,00	36,40	+14,40

On voit que le phénomène thermique change de signe suivant les liquides. Il y a donc ici deux causes agissant en sens contraire, comme dans le mélange d'un solide et d'un liquide : la diffusion qui absorbe de la chaleur, la combinaison (quand elle est possible) qui en dégage. Le phénomène change de signe suivant que l'un ou l'autre des deux effets l'emporte.

Quant au changement de volume, c'est une contraction dans le cas d'un mélange d'eau et d'alcool (dégagement de chaleur) ou d'alcool et d'éther (absorption de chaleur); une dilatation dans le cas du mélange d'alcool et de sulfure de carbone (absorption de chaleur). Il n'y a donc pas de relation simple entre le sens dans lequel s'effectuent le changement de volume et la variation de température et, à plus forte raison, entre la grandeur des deux éléments.

Rapprochons des phénomènes précédents l'élévation de température qui accompagne l'imbibition du charbon par divers

liquides, tels que l'alcool, le brome, etc. Avec le brome, M. Melsens [1] a obtenu une élévation de température de 97°.

DISSOLUTIONS DES GAZ. — Nous n'étudierons ici que le cas où il n'y a pas de combinaison chimique proprement dite entre le gaz dissous et le liquide. Dans ce cas la dissolution à température constante est régie par les lois connues de Dalton [2].

1° Le volume de gaz dissous par l'unité de volume du liquide mesuré sous la pression finale exercée par le gaz est une quantité constante. On l'appelle *coefficient de solubilité*.

2° Plusieurs gaz mêlés se dissolvent comme s'ils étaient seuls.

Ajoutons que le coefficient de solubilité d'un gaz décroît quand la température s'élève. M. Bunsen [3] a représenté les coefficients de solubilité α par des fonctions paraboliques de la température.

$$\alpha = \alpha_0 - at + bt^2.$$

Ainsi le coefficient de solubilité des gaz varie en sens contraire du coefficient de solubilité des solides. Il est aisé de s'en rendre compte, si l'on remarque que l'élévation de température rapproche les solides et éloigne les gaz de la température normale à laquelle ils existent à l'état liquide, indépendamment de l'action du dissolvant.

INTERPRÉTATION DES LOIS DE DALTON. — Nous avons étudié précédemment (1re Partie, p. 249) les tensions de vapeur des mélanges liquides. La dissolution d'un gaz n'est que le mélange d'un liquide (le dissolvant) dont la tension de vapeur à la température ordinaire est médiocre avec un liquide (le gaz liquéfié) doué d'une tension de vapeur énorme. Ajoutons que les lois de Dalton ne s'appliquent exactement qu'aux gaz dont la solubilité est faible ou médiocre, de sorte que le poids de gaz dissous est toujours une fraction très petite du poids du dissolvant. Soit,

---

(1) Melsens, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. III, p. 522; 1874.

(2) Dalton, *Memoirs of litt. and philos. Soc. of Manchester*, 2e série, t. Ier, p. 284, et t. V, p. 11. *System of Chemical Philosophy*, t. Ier, p. 198.

(3) Bunsen, *Méthodes gazométriques*, trad. Schneider, p. 156 et suiv.

par exemple, le protoxyde d'azote dont le coefficient de solubilité dans l'eau est égal à 1 à la température de 7°; la solution saturée contient environ $\frac{1}{300}$ de son poids de gaz liquéfié.

Nous avons vu que, dans un mélange de liquides qui se dissolvent, la tension de vapeur du liquide le plus volatil se trouve abaissée et décroît avec la proportion de ce dernier d'après une loi complexe; mais, quelle que soit cette loi, la tension de vapeur variera proportionnellement au poids du liquide le plus volatil, tant que la proportion de ce dernier sera suffisamment petite. Or c'est là justement ce que nous offrent la plupart des dissolutions de gaz. Soit, par exemple, une dissolution de protoxyde d'azote : 1° la tension de vapeur du protoxyde liquide à + 7° est de 50^{atm}; elle n'est plus que de 1^{atm} dans la solution saturée : elle a donc été réduite à la $\frac{1}{50}$ partie de sa valeur; 2° la tension du protoxyde d'azote dans la liqueur non saturée est proportionnelle au poids de protoxyde d'azote dissous : c'est l'énoncé même de la première loi de Dalton, et les considérations précédentes nous en fournissent l'interprétation.

Dans un mélange ternaire d'eau et de deux gaz dissous, sans action chimique l'un sur l'autre à l'état gazeux, on peut admettre que, vu leur faible proportion, l'action réciproque des gaz dissous est négligeable par rapport à l'action qu'exerce sur eux le dissolvant; les tensions de vapeur des deux gaz liquéfiés seront donc les mêmes que si chacun d'eux était seul. C'est la seconde loi de Dalton.

SURSATURATION DES SOLUTIONS GAZEUSES (1). — Quand on élève la température d'une solution de gaz ou qu'on diminue la pression exercée à sa surface par le gaz soluble, une portion du gaz dissous se dégage, conformément aux lois de Dalton. En réalité, beaucoup de solutions gazeuses demeurent sursaturées et ne perdent l'excès de gaz qu'elles contiennent que d'une manière très lente, et exclusivement par leur surface libre. C'est une véritable évaporation.

On peut faire dégager le gaz sous forme de bulles et d'une manière rapide, soit en exerçant au sein du liquide une action

(1) GERNEZ, *Annales de l'École Normale*, 2e série, t. IX, p. 311 et suivantes.

mécanique convenable, par exemple en frottant une baguette de verre contre une des parois du vase qui contient la liqueur sursaturée, soit par l'introduction au sein du liquide d'une bulle gazeuse qui joue, par rapport au gaz retenu dans la dissolution, le rôle d'un espace vide.

On évite la présence antérieure de bulles de gaz libre sur la paroi du vase, en dissolvant celle-ci superficiellement par des lavages à la potasse, à l'eau distillée bouillante et à l'alcool, comme nous l'avons indiqué pour les expériences sur l'ébullition. Cela fait, on peut, ainsi que l'a montré M. Gernez, conserver, dans le vide de la pompe à mercure, une solution d'acide carbonique saturée à 2°,5; ou maintenir à la température de 20° et sous la pression atmosphérique une solution d'ammoniaque saturée à zéro, sous la même pression, sans qu'une seule bulle se dégage de l'intérieur du liquide ou le long des parois. Mais on provoque instantanément une ébullition rapide soit par un courant de bulles d'air microscopiques ou par l'introduction d'un corps solide non privé d'air : en un mot, on peut répéter avec succès, pour faire cesser la sursaturation, toutes les expériences que nous avons signalées dans l'étude du retard de l'ébullition.

Le phénomène que nous étudions n'est en effet qu'un cas particulier de l'ébullition d'un mélange liquide et doit présenter les mêmes conditions générales que l'ébullition d'un liquide unique. Il n'y a jusqu'ici d'autre différence qu'en ce qui concerne les actions mécaniques, dont l'efficacité directe pour produire l'ébullition, dans les liquides privés de gaz, n'a pas été établie, peut-être parce qu'on n'a pas réalisé d'expériences à une température suffisamment éloignée du point normal d'ébullition.

CHALEUR LATENTE DE DISSOLUTION DES GAZ. — La dissolution d'un gaz dans l'eau est comparable à la condensation d'une vapeur; aussi est-elle accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, sensible surtout dans le cas des gaz très solubles, comme l'ammoniaque par exemple. La quantité de chaleur dégagée dépend à la fois de la nature du gaz dissous et de la quantité du dissolvant.

Les méthodes calorimétriques ordinaires se prêtent assez aisément aux mesures des chaleurs latentes de dissolution. Le gaz, après avoir pris dans un serpentin entouré d'eau la température du calorimètre, est absorbé par une quantité de liquide pesée d'avance et dont on mesure l'élévation de température à la manière ordinaire.

Le Tableau suivant se rapporte à la dissolution dans l'eau d'une quantité des différents gaz égale à leur poids moléculaire. La dissolution est effectuée vers 15° et la quantité du dissolvant (100 à 200 H^2O^2) est assez considérable pour que l'addition d'eau en excès ne produise plus de phénomène *thermique* appréciable.

Chaleur de dissolution dans l'eau des principaux corps gazeux rapportés à un même volume [$22^{lit},3(1+\alpha t)$ *sous la pression normale*] (¹).

NOMS.	FORMULES.	POIDS molé-culaires.	CHALEUR dégagée.	AUTEURS.
Chlore	Cl^2	71	3000	Berthelot.
Brome	Br^2	160	8300	Thomsen et Regnault.
Acide chlorhydrique	HCl	36,5	17400	Berthelot et Louguinine, Thomsen.
» bromhydrique	HBr	81	20000	Berthelot, Thomsen.
» iodhydrique	HI	128	19400	Id.
» sulfhydrique	H^2S^2	34	4750	Thomsen.
Ammoniaque	AzH^3	17	8800	Berthelot.
Acide azoteux	$2(AzO^3)$	76	13800	Id.
» azotique	$2(AzO^5)$	108	29800	Id.
» azotique hydraté	AzO^6H	63	14400	Id.
» sulfureux	S^2O^4	64	7700	Favre et Silbermann, Thomsen.
» sulfurique anhydre	S^2O^6	80	24600	Berthelot.
» hypochlorique	$2(ClO)$	87	9400	Thomsen.
Chlorure de bore	$BoCl^3$	117,5	70300	Berthelot.
Fluorure de silicium	$SiFl^4$	104	22300	Hammerl.
» de bore	$BoFl^3$	68	24500	Id.
Acide fluorhydrique	HFl	20	11800	Guntz.
» carbonique	C^2O^4	44	5600	Berthelot, Thomsen.
» cyanhydrique	C^2AzH	27	6100	Berthelot.
Cyanogène	C^4Az^2	52	6800	Hammerl.
Acide formique	$C^2H^2O^4$	46	4900	Berthelot.
» acétique	$C^4H^4O^4$	60	5500	Berthelot et Ogier.
Aldéhyde	$C^4H^4O^2$	44	8900	Berthelot.
Alcool	$C^4H^6O^2$	46	12400	Id.
Ether	$C^4H^4(C^4H^6O^2)$	74	12600	Id.
Ether méthylique	$C^2H^2(C^2H^4O^2)$	46	8300	Id.
Acétate d'éthyle	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$	88	14000	Id.
Oxalate d'éthyle	$(C^4H^4)^2(C^4H^2O^8)$	146	13700	Andrews, Berthelot.
Chloroforme	C^2HCl^3	119,5	9500	Berthelot.
Chloral	$C^4HCl^3O^2$	147,5	19900	Id.
Éthylamine	C^4H^7Az	45	12900	Id.
Triméthylamine	C^6H^9Az	59	12900	Id.

(¹) Extrait de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1885, p. 697.

L'ammoniaque, les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique dissous dans des quantités d'eau plus faibles que $100 H^2O^2$ dégagent des quantités de chaleur moindres que celles qui sont indiquées au Tableau précédent. En général, la dissolution faite avec $n H^2O^2$ dégage, quand on augmente la quantité d'eau jusqu'à $200 H^2O^2$, une quantité de chaleur ([1])

$$Q = \frac{a}{n} + b,$$

et l'on a pour ces divers gaz, vers 14° ou 15° :

	a.	*b*.
Ammoniaque	1270	0
Acide chlorhydrique	11620	0
» bromhydrique	12060	— 200
» iodhydrique	11740	— 300

Au delà de $60 H^2O^2$ pour l'acide bromhydrique, de $20 H^2O^2$ pour l'acide iodhydrique, il faut faire $b = 0$.

ABSORPTION DES GAZ PAR LES CORPS SOLIDES. — Nous avons constaté, à propos de l'ébullition, la singulière adhérence que les gaz ont pour la plupart des parois solides ; mais cette adhérence est surtout remarquable dans le cas des solides poreux, comme le noir de platine et le charbon. Ce dernier corps absorbe certains gaz liquéfiables, l'ammoniaque par exemple, en telle quantité qu'on ne saurait admettre que ces corps demeurent à l'état gazeux dans les pores du charbon. Aussi cette absorption est-elle accompagnée d'un dégagement de chaleur extrêmement considérable qui, d'après Favre ([2]), est de beaucoup supérieur à la chaleur latente de liquéfaction des gaz considérés : il se produirait donc une sorte de combinaison du gaz liquéfié et du solide, avec dégagement de chaleur.

([1]) BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, t. Ier, p. 394-397.

([2]) FAVRE, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. Ier ; 1874.

Dégagement de chaleur par l'absorption d'un équivalent des divers gaz par le charbon (¹).

Gaz.	Chaleur dégagée à saturation.	Dissolution dans l'eau.	Liquéfaction.
AzH^3 = 17.......	8400	8900	4400 (Regnault)
HCl = 36,5.....	10000	17400	»
HBr = 81.......	15500	20000	»
HI = 128.......	22000	19400	»
S^2O^4 = 64.......	10800	7700	3600 (Favre)
C^2O^4 = 44.......	7000	5600	6100 »
AzO^2 = 44.......	7400	»	4400 (Regnault)

Les quantités de chaleur indiquées dans le Tableau sont les quantités maxima observées : elles varient avec la nature du charbon et avec la quantité de gaz absorbée.

Les gaz jadis réputés permanents, comme l'oxygène et l'hydrogène, produisent aussi une élévation de température quand on les fait absorber par le charbon. On a vu, dans les poudrières, des amas de charbon pulvérisé s'enflammer spontanément à l'air humide, par suite de l'absorption de vapeur d'eau.

(¹) Extrait de l'*Essai de Mécanique chimique fondée sur la Thermochimie*, par M. Berthelot, t. Iᵉʳ, p. 514.

CHAPITRE XI.

CHANGEMENTS D'ÉTAT CHIMIQUES. PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THERMOCHIMIE.

Analogie des changements d'état chimiques et des changements d'état purement physiques. — Dissociation. — Allotropie. — Tensions de transformation. — Réactions chimiques.

Méthodes de mesure. — Expériences de Lavoisier et de Rumford, de Despretz et de Dulong. — Expériences de MM. Favre et Silbermann. — Corps formés avec absorption de chaleur. — Vérification expérimentale des principes de la Thermochimie. — Résultats divers. — Combinaisons par voie humide. — Principe du travail maximum.

ANALOGIE DES CHANGEMENTS D'ÉTAT CHIMIQUES ET DES CHANGEMENTS D'ÉTAT PUREMENT PHYSIQUES. — Ce qui caractérise un *changement d'état physique*, comme la fusion ou la solidification, c'est un changement de toutes les propriétés physiques, accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur. Ces caractères généraux se retrouvent dans toutes les *réactions* de la Chimie, à cette différence près qu'un changement d'état physique s'opère le plus souvent sur une substance unique dont la *composition* demeure inaltérée, tandis que, dans une réaction chimique, le concours de plusieurs substances qui s'unissent, se séparent, ou échangent leurs parties constituantes est indispensable. A cela près, nous allons retrouver, jusque dans leurs moindres détails, les phénomènes que nous avons étudiés dans les Chapitres précédents.

DISSOCIATION. — On dit qu'un corps composé se dissocie lorsqu'il éprouve une décomposition partielle, limitée par la pression qu'exerce sur le corps composé un élément gazeux qui

résulte de sa décomposition. Ainsi le carbonate de chaux, maintenu dans un bain-marie de zinc en ébullition à la température de 960°, se décompose partiellement en chaux vive et acide carbonique, jusqu'à ce que la pression exercée par ce gaz soit de 520mm. Alors la décomposition cesse, mais pour reprendre aussitôt que l'on vient à diminuer la pression exercée par l'acide carbonique. Inversement, si l'on chauffe de la chaux vive à 960° en présence de l'acide carbonique, sous la pression atmosphérique par exemple, l'acide carbonique est absorbé tant que la pression est supérieure à 520mm, et cesse de l'être dès qu'elle atteint cette valeur limite. On résume cette double expérience en disant que le carbonate de chaux possède à 960° une *tension de dissociation* égale à 520mm.

H. Sainte-Claire Deville [1], qui a découvert les phénomènes de dissociation, a fait ressortir l'étroite analogie qui les rapproche de ceux de la vaporisation : la tension de dissociation joue ici le même rôle que la tension maximum des vapeurs dans le cas précédent; la seule différence à signaler, c'est que la vapeur émise par le corps dissocié n'a pas la même composition chimique que celui-ci.

En général, la tension de dissociation croît avec la température, comme la force élastique maximum des vapeurs. Ainsi M. Debray [2], à qui l'on doit de belles études sur la dissociation du carbonate de chaux, a établi que cette tension est de 520mm à 960°, de 85mm à 746°,3 (température d'ébullition du cadmium), et qu'elle est, à 440°, trop faible pour être susceptible de mesure. A très haute température, la tension de dissociation du carbonate de chaux devient certainement égale à la pression de l'atmosphère, et alors la décomposition de cette substance s'opérerait complètement dans une atmosphère indéfinie d'acide carbonique à 760mm. On ne peut s'empêcher de comparer entre eux, d'une part, le phénomène physique de l'ébullition sous pression constante et, d'autre part, la décom-

(1) *Voir* les *Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique*, p. 56; 1864.

(2) Debray, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 603; 1866.

position complète d'un corps, se produisant avec une tension de dissociation fixe, à une température invariable.

De même qu'une quantité d'eau limitée peut se vaporiser complètement à basse température, dans un espace où l'on maintient une faible pression, de même la décomposition complète d'une quantité limitée d'un corps dissociable peut s'effectuer à une température où la tension de dissociation est à peine sensible, pourvu qu'on fasse le vide au-dessus de lui. Comme un courant d'air sec active la vaporisation de l'eau, de même un courant de gaz étranger active la dissociation, et par le même mécanisme.

Le phénomène de la dissociation paraît être d'une assez grande généralité, pour les corps formés avec dégagement de chaleur : sa découverte a permis d'expliquer bien des faits particuliers, tels que l'efflorescence et la déliquescence des sels, l'influence de la pression dans certaines actions chimiques, la volatilisation apparente de substances fixes, plusieurs réactions attribuées à des actions de masse, etc.

Mais nous n'avons à envisager la dissociation qu'au point de vue général et physique, et nous nous bornerons à compléter le parallèle que nous avons tracé entre la dissociation et la vaporisation, en étudiant les circonstances particulières au premier de ces deux phénomènes.

1° Nous savons que la tension maximum de la vapeur d'un liquide obéit à des lois différentes, suivant qu'il est seul ou mélangé à d'autres. Dans le premier cas, cette tension est indépendante de la quantité de liquide déjà vaporisée; tandis que, dans un mélange de plusieurs liquides qui se dissolvent, la tension varie d'une manière continue avec la composition centésimale du liquide, et par suite avec le poids de liquide évaporé. La tension de dissociation d'un composé AB peut aussi présenter deux cas différents : 1° il n'y a pas d'autre composé de A et de B que AB; alors la tension de dissociation est constante, quelle que soit la proportion de AB décomposée, et le phénomène est comparable à la vaporisation d'un liquide unique. 2° Il existe un deuxième composé (AB) contenant une moindre quantité de l'élément gazeux A; et dans ce cas la tension de dissociation de AB conserve une valeur con-

stante F, supérieure à celle de (AB) jusqu'à ce que le résidu de la dissociation offre précisément la composition (AB). Une fois cette limite atteinte, la tension de dissociation tombe subitement à la valeur caractéristique de (AB). Les sels efflorescents, étudiés par M. Debray [1], les chlorures ammoniacaux, étudiés par M. Isambert [2], présentent ce phénomène de discontinuité, que l'on ne retrouve pas dans la vaporisation des mélanges liquides.

3° La tension de vapeur d'un liquide augmente toujours avec la température, et finit par devenir supérieure à la pression de l'atmosphère. Il n'en est pas nécessairement de même de la tension de dissociation. Le sesquichlorure de silicium, étudié par MM. Troost et Hautefeuille [3], commence à se dissocier vers 350°; sa tension de dissociation augmente rapidement avec la température jusque vers 700°, où elle paraît atteindre un maximum; au-dessus de cette température elle diminue, et vers 1200° ou 1300° le sesquichlorure de silicium est très stable. M. Ditte [4] est arrivé à des résultats analogues dans l'étude des acides sélénhydrique et tellurhydrique.

Les composés qui se dissocient sont toujours formés avec dégagement de chaleur, et par suite leur décomposition absorbe de la chaleur, comme la vaporisation.

ALLOTROPIE. — La fusion et la volatilisation ne sont pas les seuls changements d'état que la chaleur puisse provoquer dans un corps de composition chmique invariable. Certains corps peuvent encore se transformer d'une variété solide, amorphe ou cristallisée, en une autre variété solide, liquide ou gazeuse, différant de la première par sa chaleur spécifique et l'ensemble de ses propriétés physiques.

---

(1) DEBRAY, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 194; 1868.

(2) ISAMBERT, *Thèse de doctorat* (*Annales de l'École Normale*, 1re série, t. V, p. 129).

(3) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 563; 1871.

(4) DITTE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 980; 1872.

Ainsi l'on connaît actuellement au moins quatre variétés de soufre solide qui sont :

Le soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone;
Le soufre mou;
Le soufre cristallisé { prismatique (cinquième système cristallin); octaédrique (quatrième système).

On connaît aussi quatre variétés de phosphore :

Le phosphore ordinaire;
Le phosphore blanc;
Le phosphore noir;
Le phosphore rouge.

Citons encore, parmi les corps simples qui présentent des transformations analogues, le sélénium, le carbone, le bore, le silicium et enfin l'oxygène, dont l'ozone est une variété allotropique. Quant aux corps composés et particulièrement aux composés organiques, ils fournissent des exemples d'allotropie bien plus nombreux encore.

Les diverses variétés d'une même substance peuvent exister simultanément dans un large intervalle de température. Quelquefois il est possible de provoquer à volonté la formation exclusive de l'une ou l'autre de ces variétés, en modifiant convenablement les circonstances de leur production. Ainsi le soufre, précipité chimiquement, est de la variété amorphe et insoluble dans le sulfure de carbone; le soufre dissous dans ce réactif cristallise en octaèdres à la température ordinaire, tandis que le soufre surfondu donne toujours des cristaux prismatiques, même à la température ordinaire, quand on provoque sa solidification par une action mécanique. Enfin M. Gernez [1] a obtenu simultanément dans une même masse de soufre surfondu des cristaux prismatiques et octaédriques : le liquide était contenu dans un tube en U; dans l'une des branches du tube on introduisait un cristal prismatique, dans l'autre un cristal octaédrique et chacun d'eux donnait exclusivement naissance à des cristaux de son espèce.

En général, il y a une des variétés du corps allotropique qui

---

[1] GERNEZ, *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 279; 1876.

est stable à la température ordinaire et dans laquelle toutes les autres se transforment avec dégagement de chaleur. Ainsi le soufre prismatique, même préparé à froid, se transforme lentement en cristaux octaédriques de dimensions microscopiques; il en est de même du soufre mou et, dans les deux cas, il y a dégagement de chaleur. Mais toutes les variétés de soufre chauffées à 270° se transforment en soufre mou et les cristaux octaédriques de soufre se changent à 100° en chapelets de petits cristaux prismatiques.

Quantités de chaleur dégagées dans les transformations allotropiques des corps simples rapportées à un équivalent (¹).

	ÉQUIVALENT.	CHALEUR dégagée.	AUTEURS.
Oxygène changé en ozone...	24	−14800	Berthelot.
Soufre octaédrique en soufre insoluble	16	0 à 18° / < 0 à 112°	Id.
Soufre amorphe insoluble en soufre amorphe soluble...	16	40	Id.
Soufre amorphe soluble en soufre octaédrique........	16	−40	Id.
Soufre mou en soufre octaédrique..................	16	200	Regnault (varie).
Soufre prismatique en soufre octaédrique	16	40	Mitscherlich.
Sélénium vitreux en sélénium métallique	39,7	900	Regnault (varie).
Phosphore blanc en phosphore rouge cristallisé	31	19200	Troost et Hautefeuille
Phosphore blanc en phosphore rouge amorphe	31	20700 à 9300 et −1000 (suivant les variétés)	Id.
Charbon de bois en diamant.	6	1500	Favre et Silbermann.
Silicium amorphe en silicium cristallisé	28	8100	Troost et Hautefeuille.
Or précipité du bromure, changé en or dans l'état physique où il est précipité du chlorure.............	98,5	1600	Troost.

(¹) Ce Tableau est extrait de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes pour* 1885, p. 696.

TENSIONS DE TRANSFORMATION. — Mais si l'on ne peut rien dire de général, dans l'état actuel de la Science, sur les transformations allotropiques qui s'effectuent à l'état solide ou liquide, il n'en est pas de même quand la transformation se produit à une température où l'une au moins des variétés du corps considéré existe à l'état gazeux. Les phénomènes qui se produisent alors offrent la plus grande analogie avec les phénomènes de dissociation. Nous prendrons comme exemple la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge étudiée par MM. Troost et Hautefeuille (1).

On sait que le phosphore ordinaire liquéfié se transforme rapidement et complètement en phosphore rouge à la température de 280°; mais sa vapeur se transforme aussi d'une manière lente en phosphore rouge, et cette dernière transformation est limitée. Elle s'arrête quand la vapeur de phosphore exerce sur le phosphore transformé une certaine pression P, inférieure à la tension maximum F de la vapeur de phosphore ordinaire à la même température. On désigne cette pression P sous le nom de *tension de transformation* du phosphore ordinaire en phosphore rouge. MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu pour les valeurs correspondantes de P et de F les valeurs suivantes :

Température.	F.	P.
o	atm.	atm
360..............	3,2	0,12
440....	9,5	1,75

Au-dessus de 440° les déterminations de la tension maximum F deviennent de plus en plus incertaines; mais on a pu continuer à mesurer les tensions de transformations jusqu'à 577°; à cette température on a $P = 56^{atm}$.

La tension de transformation joue dans ces phénomènes le même rôle que joue la tension de dissociation dans les décompositions limitées. Toutes les observations faites au sujet de la tension de dissociation pourraient être répétées ici, mot pour mot.

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 76 et 219; 1874.

Comme exemples des tensions de transformations, nous signalerons encore la transformation du cyanogène en paracyanogène (1) et celle de la cyamélide et de l'acide cyanurique en acide cyanique (2), étudiées aussi par MM. Troost et Hautefeuille; elles offrent toutes les mêmes caractères généraux.

RÉACTIONS CHIMIQUES. — La combinaison de deux corps n'est pas seulement caractérisée par la proportion dans laquelle ils s'unissent, mais encore par le dégagement d'une certaine quantité de chaleur positive ou négative, nommée *chaleur de combinaison*. Quand le composé formé se détruit dans des conditions identiques à celles qui lui ont donné naissance, il absorbe de nouveau sa chaleur de combinaison. A ce point de vue, la combinaison et la décomposition sont des changements d'état inverses, au même titre que la condensation ou la volatilisation d'un corps de composition invariable.

Les réactions chimiques sont, en général, des phénomènes plus complexes que la simple combinaison de deux éléments. On sait qu'elles peuvent consister soit en échanges d'éléments jouant le même rôle dans des combinaisons analogues (doubles décompositions), soit en systèmes de combinaisons ou de décompositions simultanées. Elles s'opèrent en général entre des corps gazeux, liquides ou dissous.

Certaines réactions s'opèrent de telle sorte qu'il ne reste plus rien des corps primitivement mis en présence. Ainsi l'acide sulfurique et la potasse disparaissent complètement en donnant du sulfate de potasse et de l'eau; le zinc précipite complètement le cuivre d'une solution de sulfate de cuivre, et il n'y a pas non plus de limite aux doubles décompositions opérées conformément aux lois de Berthollet, lorsque l'un au moins des corps qui en résultent se précipite ou se dégage à l'état gazeux. Mais, dans d'autres cas, il s'établit entre les corps réagissants et les produits de la réaction un certain équilibre qui limite la réac-

---

(1) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 735 et 795; 1865.

(2) TROOST et HAUTEFEUILLE, *Ibid.*, t. LXVII, p. 1345; 1868.

tion directe par la réaction inverse. Ainsi l'action d'un acide sur un alcool fournit un éther composé, dont la proportion, dans la liqueur, augmente avec le temps, mais ne peut dans aucun cas dépasser une certaine limite, dépendant de la nature de l'acide et de l'alcool mis en présence. Ce fait important a été établi par M. Berthelot.

Dans tous les cas, chaque réaction chimique complète ou limitée, instantanée ou progressive, demeure caractérisée par l'absorption ou le dégagement d'une certaine quantité de chaleur, et le phénomène thermique change de signe lorsque, *toutes les circonstances extérieures demeurant les mêmes,* on se borne à renverser le sens dans lequel la réaction s'accomplit.

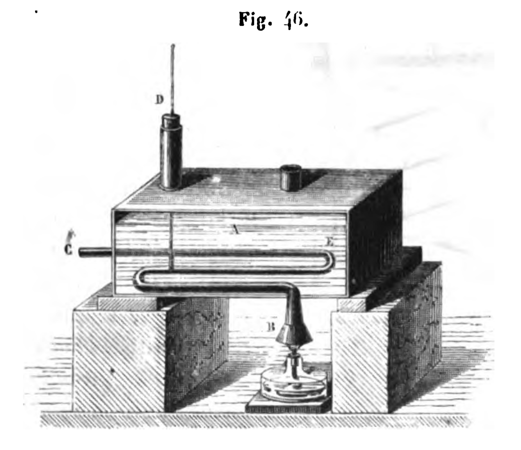
En revanche, cette quantité de chaleur varie avec toutes les circonstances du phénomène : la température, l'état physique des corps qui prennent part à la réaction ou qui en sont le résultat. Ainsi la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, s'unissant pour donner de l'eau, est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $29\,100^{cal}$ par équivalent si l'eau reste à l'état gazeux, de $34\,500^{cal}$ si elle se produit à l'état liquide et de $35\,200^{cal}$ à l'état solide; la différence correspond à la chaleur de fusion et de vaporisation de l'eau. La formation de l'acide chlorhydrique gazeux aux dépens du chlore et de l'hydrogène gazeux dégage $22\,000^{cal}$ par équivalent: celle de l'acide chlorhydrique dissous, $39\,300^{cal}$; la différence correspond à la chaleur de dissolution de l'acide chlorhydrique, etc.

La mesure des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques exige des dispositions particulières qu'il est intéressant de faire connaître. Tantôt on mesure directement la chaleur dégagée, ce que l'on fera toujours quand il sera possible de produire isolément la réaction dans l'enceinte d'un calorimètre; tantôt (et c'est le plus souvent) on est obligé de déduire les chaleurs de combinaison d'une série de déterminations calorimétriques séparées, se rapportant à des réactions différentes. Nous allons d'abord passer en revue les principales expériences qui offrent un intérêt historique. Nous indiquerons ensuite quelques-uns des résultats auxquels on est parvenu.

MÉTHODES DE MESURE. — EXPÉRIENCES DE LAVOISIER, DE RUMFORD, DE DESPRETZ ET DE DULONG. — Lavoisier ([1]) chercha, le premier, à mesurer la chaleur dégagée pendant les actions chimiques et, en particulier, pendant la combustion de l'hydrogène et du charbon. Il faisait brûler un poids déterminé de ces substances au milieu de son calorimètre et mesurait la quantité de glace fondue; mais tous les nombres qu'il obtint sont trop faibles. Il aurait, en effet, fallu ramener à zéro les produits de la combustion au sein même du calorimètre et les laisser échapper à l'extérieur sans vitesse.

Rumford ([2]) reprit ces mesures avec un calorimètre spécial (*fig.* 46), composé d'une caisse en cuivre mince pleine d'eau

Fig. 46.



et contenant un large serpentin BEC dont les deux extrémités étaient ouvertes dans l'air : il plaçait sous la première B, qui était évasée, le foyer qu'il voulait étudier et les produits de combustion, entraînant avec eux la chaleur dégagée, circulaient dans l'intérieur et sortaient par EC, après avoir pris la température de l'eau. Il employait la méthode de compensation et calculait, par la formule ordinaire, la chaleur cédée au calorimètre par un poids donné du combustible. Comme évi-

---

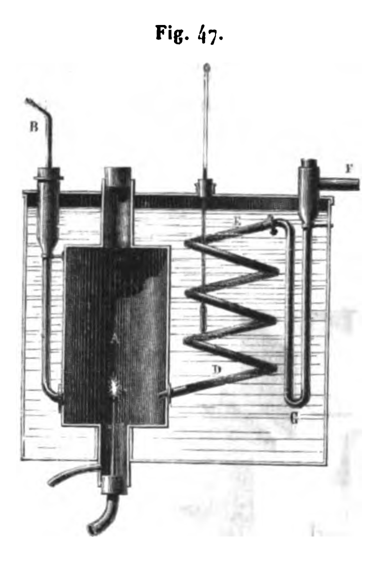
([1]) Lavoisier, *OEuvres*, t. II, p. 318.

([2]) Rumford, *Nicholson's Journal*, 1812.

demment l'appareil ne recevait pas toute la chaleur développée par la combustion, les résultats devaient être et furent en effet trop faibles.

Despretz (¹) perfectionna l'appareil de Rumford. Il faisait brûler le combustible au milieu d'un creuset de platine qui recevait un courant continuel d'oxygène et d'où les produits formés s'échappaient par un serpentin. Tout le système plongeait entièrement dans un calorimètre plein d'eau, qui absorbait et mesurait la totalité de la chaleur développée. A peu près à la même époque, Dulong s'occupa du même sujet. Ses expériences n'ont point été publiées de son vivant, mais le résumé des mesures fut retrouvé dans ses papiers et M. Cabart (²), qui l'avait aidé dans ses recherches, fit connaître la forme du calorimètre employé et donna quelques détails sur la manière dont les expériences étaient conduites. L'appareil se composait d'une chambre à combustion A plongée dans un vase plein d'eau (*fig.* 47). L'oxygène y arrivait par le conduit B; les produits s'échappaient par un serpentin DEGF où les uns se condensaient et par où les autres se rendaient dans un gazomètre, pour être ensuite mesurés et analysés. Dans les cas où le combustible était un métal, on ne pouvait mesurer le poids de ce métal brûlé. On s'est contenté d'exprimer la chaleur dégagée par la fixation de 1^{lit} ou de 1^{gr} d'oxygène. Nous donnons ici les résultats de Dulong.

Fig. 47.



(¹) DESPRETZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXVI, p. 337; 1828.

(²) CABART, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. VIII, p. 183; 1843.

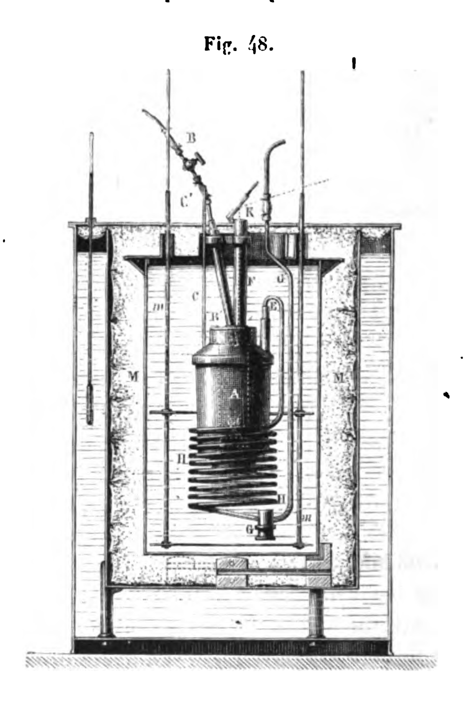
COMBUSTIBLE.	CALORIES PRODUITES PAR			
	1 LITRE de vapeur du combustible.	1 GRAMME de vapeur du combustible.	1 LITRE d'oxygène.	1 GRAMME d'oxygène.
Hydrogène	3106	34601	6212	4325
Gaz des marais (formène)	9587	13350	4793	3337
Oxyde de carbone	3130	2490	6260	4358
Gaz oléfiant (éthylène)	15338	12203	5113	3560
Alcool absolu	14375	6962	4792	3336
Charbon	3929	7295	3929	2735
Essence de térébenthine	70607	11567	5043	3511
Ether	31335	9431	5256	3659
Huile d'olive	"	9862	"	"
Soufre	"	2601	"	2600
Fer	"	"	6216	4327
Etain	"	"	6508	4531
Cuivre	"	"	3722	2591
Antimoine	"	"	5484	3818
Zinc	"	"	6577	5275
Cobalt	"	"	5721	3983
Nickel	"	"	5323	3706

EXPÉRIENCES DE MM. FAVRE ET SILBERMANN (1). — 1° *Chaleurs de combustion.* — On doit à MM. Favre et Silbermann des mesures très nombreuses et très exactes qui ont été pour ainsi dire le point de départ de la Thermochimie. L'appareil employé par ces savants (*fig.* 48) est analogue au précédent. La chambre à combustion A est en cuivre doré; elle reçoit l'oxygène par deux tubes CC′, BB′; le premier, qui communique avec un gazomètre, la maintient pleine de gaz à la pression ordinaire; le second BB′, terminé par un orifice étroit, souffle sur le combustible. Les produits s'écoulent au dehors par un serpentin EHGG′, ou se condensent dans une boîte G. Les corps que l'on veut brûler sont placés, s'ils sont liquides,

(1) FAVRE et SILBERMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXV; 1852.

dans des lampes à mèche d'amiante; s'ils sont solides, dans des vases de forme particulière; et, quand ils sont gazeux, on les fait arriver par le tube BB'. Dans tous les cas, on les enflamme dans l'air et on les introduit rapidement dans la chambre qu'on ferme ensuite par un couvercle à vis. Comme il est nécessaire de surveiller l'opération pour l'activer ou la ralentir,

Fig. 48.



un tube KF, fermé par des lames d'alun et de verre et muni d'un miroir incliné K, permet de voir à l'intérieur.

Enfin cette chambre est placée dans un calorimètre fermé, plein d'eau et qui contient un agitateur *mm*. Toutes les pièces de l'appareil sont évaluées *en eau*.

La durée d'une combustion étant souvent très longue, il fallait se préoccuper tout spécialement d'abord de diminuer et ensuite de calculer exactement la chaleur perdue par le rayonnement. A cet effet, le calorimètre était poli extérieurement, placé dans un vase MM, et l'intervalle était rempli par une

peau de cygne garnie de son duvet. Pour éviter enfin les variations brusques de la température atmosphérique, tout cet appareil était plongé dans une dernière enceinte pleine d'eau. Pendant chaque minute, le calorimètre perdait par son refroidissement une fraction de degré $\Delta\theta$ qui était proportionnelle à l'excès $\theta - t$ de sa température sur celle de l'eau extérieure, et on la calculait par la formule de Newton

$$\Delta\theta = A(\theta - t).$$

Les expériences de MM. Favre et Silbermann comptent parmi les meilleures déterminations que l'on possède. Nous indiquerons avec quelque détail les principaux résultats qu'ils ont obtenus. Voici d'abord les *chaleurs de combustion* des corps simples, c'est-à-dire le nombre de calories produites par 1^{gr} de ces substances, en prenant pour calorie la chaleur nécessaire pour élever 1^{gr} d'eau de 1°.

Chaleur de combustion des corps simples.

Hydrogène avec l'oxygène	34462,0
Hydrogène avec le chlore	23783,3
Charbon de bois	8080,0
Charbon de sucre	8039,8
Charbon des cornues	8047,3
Graphite naturel	7796,6
Graphite des hauts fourneaux	7762,3
Diamant	7770,1
Soufre natif	2261,8
Soufre cristallisé récemment	2258,6
Soufre fondu depuis sept ans	2116,6
Soufre mou	2258,0

La chaleur de combustion de l'hydrogène, déduite de six expériences très concordantes, est 34462^{cal}. Dulong avait trouvé 34601.

L'expérience présente des difficultés avec le charbon. On veut mesurer la chaleur qu'il dégage en se transformant en acide carbonique; mais, pendant sa combustion, il produit toujours une petite quantité d'oxyde de carbone, et conséquemment il faut ajouter à la chaleur C, reçueillie par le calo-

rimètre, celle que l'on obtiendrait en brûlant l'oxyde de carbone qui s'est formé. Pour cela on déterminait, en analysant les produits, le poids P' d'oxyde de carbone qu'ils contenaient; on le multipliait par sa chaleur de combustion que l'on déterminait séparément et qui est 2403^{cal}; C + 2403 P' représentait la chaleur totale que la combustion aurait produite si le charbon avait été entièrement transformé en acide carbonique. Par suite de cette correction indispensable, la chaleur de combustion du carbone s'est trouvée plus grande dans les mesures de MM. Favre et Silbermann que dans celles de Dulong.

On voit d'ailleurs que les diverses variétés de carbone, à un égal degré de pureté chimique, dégagent des quantités de chaleur inégales et d'autant plus grandes que la densité du combustible est moindre. On peut en déduire par différence la quantité de chaleur nécessaire pour produire la transformation, que nous ne savons pas exécuter, d'une variété de charbon dans une autre. La même observation s'applique au soufre, et c'est ainsi qu'ont été obtenus la plupart des nombres du Tableau de la page 195*, sur les quantités de chaleur caractéristiques des transformations allotropiques.

2° *Corps formés avec absorption de chaleur.* — Il résulte de ces expériences et de celles de Dulong qu'une quantité considérable de chaleur est dégagée toutes les fois qu'un corps simple et l'oxygène s'unissent par combustion vive; mais certaines combinaisons oxygénées, qui s'obtiennent par des moyens détournés, sont accompagnées d'une absorption de chaleur. Thenard [1] avait déjà remarqué que la décomposition de l'eau oxygénée en eau et oxygène dégage de la chaleur; et MM. Favre et Silbermann ont constaté que, dans ce cas, 1^{gr} d'oxygène mis en liberté produit 1303^{cal}. Ils ont admis qu'en se combinant à l'eau pour la suroxyder ce gramme d'oxygène absorberait justement 1303^{cal}.

Le protoxyde d'azote peut être décomposé par la chaleur en oxygène et en azote. A ce moment il dégage de la chaleur. MM. Favre et Silbermann l'ont démontré de la manière suivante : ils brûlaient dans leur appareil un poids donné de char-

---

(1) THENARD, *Traité de Chimie*, t. II, article *Eau oxygénée*.

bon enfermé dans une corbeille métallique. Au centre de cette corbeille passait un tube infusible, où l'on faisait circuler du protoxyde d'azote qui était chauffé par le charbon et se décomposait en partie. La chaleur totale produite était la somme de celle qui était due à la combustion du charbon et de celle qui provenait de la décomposition du gaz; la première pouvait être calculée, retranchée du total observé, et le reste donnait le nombre de calories dégagées par la décomposition du gaz. On trouva $1090^{cal},5$ pour chaque gramme d'oxygène mis en liberté; conséquemment, $1090^{cal},5$ doivent être absorbées pendant la combinaison de 1^{gr} d'oxygène avec l'azote.

On a cru pendant longtemps que les chaleurs de combustion devaient suivre des lois simples, analogues à celles des chaleurs spécifiques. Il n'en est rien, et cela est facile à concevoir si l'on remarque que les phénomènes de combinaison sont extrêmement complexes. Prenons pour exemple la formation de l'eau par la combustion de l'hydrogène: 1° les deux gaz s'unissent; 2° ils se condensent dans le rapport de 3 à 2 pour constituer de la vapeur d'eau; 3° cette vapeur passe à l'état liquide. Or il est évident que ces trois actions qui se superposent doivent développer des chaleurs qui s'ajoutent, et c'est la somme de ces chaleurs que l'on mesure. En analysant de la même manière l'acte de combinaison de deux solides, le soufre et le charbon par exemple, on peut dire: 1° qu'ils passent à l'état gazeux, ce qui absorbe de la chaleur; 2° qu'ils se combinent, ce qui en dégage; 3° que le sulfure formé repasse à l'état liquide, ce qui rend libre sa chaleur latente; par conséquent, le nombre de calories définitivement produites n'est qu'une différence entre des actions inverses, et ne peut révéler aucune loi simple.

3° *Vérification expérimentale des principes employés dans le calcul des chaleurs de combinaison.* — On peut, par des systèmes de mesures convenablement dirigées, vérifier, dans des cas particuliers, les principes qui servent de base au calcul des chaleurs de combinaison, tel qu'il a été plusieurs fois réalisé ci-dessus.

Nous avons admis implicitement que, *quand un système de corps passe d'un même état initial à un même état final, la*

quantité de chaleur dégagée est indépendante des états intermédiaires que le système traverse. Nous prouverons plus tard que ce principe est théoriquement exact, pourvu que le travail mécanique extérieur produit par le système de corps considérés soit nul, ou qu'il demeure le même dans tous les cas.

Pour la démonstration expérimentale, nous choisirons les exemples suivants, empruntés aux recherches de MM. Favre et Silbermann.

I. Quand on brûle 1^{gr} de charbon dans l'oxygène, il produit 8080^{cal}; mais il en donne 11158 quand il brûle dans le protoxyde d'azote. Si notre hypothèse est vraie, la différence 3078 entre ces deux nombres représente la chaleur dégagée par la décomposition du protoxyde d'azote employé à brûler 1^{gr} de charbon; d'où l'on conclut que, pour décomposer une quantité de ce gaz contenant 1^{gr} d'oxygène, il faudrait

$$3078\,\frac{C}{2O} = 3078\,\frac{6}{16} = 1139^{cal}.$$

Or l'expérience directe a donné 1090,5.

II. Quand on dissout 1^{gr} de zinc dans l'acide sulfurique étendu: 1° l'eau se décompose et l'hydrogène est dégagé, ce qui absorbe un nombre de calories a; 2° l'oxygène se combine avec le zinc, ce qui dégage x calories; 3° enfin l'oxyde de zinc anhydre se dissout dans l'acide et développe une quantité de chaleur que l'on peut déterminer par une expérience directe et qui est égale à $335^{cal},54$. On trouve que la chaleur totale dégagée dans cette triple action est égale à $567^{cal},90$. On a donc

$$x - a + 335^{cal},54 = 567^{cal},90,$$
$$x - a = 232^{cal},36.$$

On recommence cette expérience en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique; rien n'est changé que la chaleur de combinaison de l'oxyde de zinc avec l'acide. L'expérience directe prouve qu'elle est égale à $274^{cal},31$ et que le nombre total de calories, développées par la dissolution de 1^{gr} de zinc dans l'acide chlorhydrique, est $503^{cal},80$. On doit avoir, comme précédemment,

$$x - a = 503,80 - 274,31 = 229,49.$$

Les deux valeurs de $x - a$ sont donc égales dans les deux cas considérés, comme on devait le supposer *a priori*.

4° *Résultats divers.* — 1° En général, la combustion d'un composé ne dégagera pas la même quantité de chaleur que le ferait la combustion de ses éléments s'ils étaient libres. En effet, au moment où ils sont combinés, ces éléments ont dégagé $\pm C$ calories, et quand on vient ensuite à brûler le composé dans l'oxygène, ils redeviennent d'abord libres et reprennent la chaleur de combinaison $\pm C$; puis ils brûlent et dégagent le nombre de calories K qu'ils donneraient s'ils étaient brûlés isolément. La chaleur de combustion de ce composé sera donc $K - (\pm C)$; elle pourra être supérieure, égale ou inférieure à celle de ses éléments, suivant que $(\pm C)$ sera négatif, nul ou positif. Le Tableau suivant justifie cette conclusion :

	CHALEUR DE COMBUSTION		DIFFÉRENCE.
	du composé.	de ses éléments.	
Formène	13063,0	14675,0	−1612,0
Éthylène	11857,8	11848,0	+ 9,0
Sulfure de carbone	3400,0	3145,3	+ 255,2
Alcool éthylique	7183,6	7212,3	− 28,7
Alcool amylique	8958,6	9425,0	− 466,6
Alcool méthylique	5307,1	5184,0	123,1

2° Il existe des composés organiques formés par les mêmes éléments réunis en proportions égales, mais différemment condensés. Or, plus cette condensation est grande, plus ils ont dû dégager de chaleur en se formant, et moins ils doivent en produire par leur combustion. C'est ce que montrent les exemples suivants, où l'on a rassemblé les carbures d'hydrogène, dont les formules sont $(C^2H^2)^n$ et $(C^{10}H^8)^n$:

Carbures d'hydrogène.

Éthylène $(C^2H^2)^2$	11857,8
Amylène $(C^2H^2)^5$	11491,0
Paramylène $(C^2H^2)^{10}$	11303,0
Carbure $(C^2H^2)^{11}$	11262,0
Cétène $(C^2H^2)^{16}$	11055,0
Métamylène $(C^2H^2)^{20}$	10928,0
Essence de citron $(C^{10}H^8)$	10959,0
Essence de térébenthine $(C^{10}H^8)^2$.	10852,0
Térébène $(C^{10}H^8)^2$	10662,0

3° De même que certains corps simples dégagent de la chaleur en subissant une modification allotropique, les composés *isomères*, que la Chimie organique nous présente en si grand nombre, doivent aussi se transformer en évoluant de la chaleur.

On verra en effet, par le Tableau suivant, que leurs chaleurs de combustion sont différentes. Deux corps isomères diffèrent donc entre eux par leur chaleur de constitution, absolument comme un corps simple diffère de lui-même dans les divers états distincts qu'il peut affecter.

Corps isomères.

	Chaleur de combustion.
Acide acétique $C^4H^4O^4$	3505,0
Formiate de méthylène $C^4H^4O^4$.	4197,4
Acide butyrique $C^8H^8O^4$	5647,0
Acétate d'éthyle $C^8H^8O^4$	6292,7
Acide valérique $C^{10}H^{10}O^4$	6439,0
Butyrate de méthylène $C^{10}H^{10}O^4$.	6798,5

L'aragonite et le spath sont deux corps isomères et confirment la remarque précédente. Quand on chauffe le spath dans l'appareil à combustion, au milieu de charbons incandescents, il se décompose et absorbe de la chaleur; si on le remplace par l'aragonite, celle-ci commence par passer à l'état spathique et dégage de la chaleur, puis elle se décompose et en absorbe; elle avait donc une chaleur de constitution différente de celle que possède le spath.

COMBINAISONS PAR VOIE HUMIDE. — Les réactions qui se produisent par voie humide sont accompagnées de phénomènes thermiques souvent très faibles, mais que l'on peut mesurer très exactement, soit dans le calorimètre à mercure de MM. Favre et Silbermann, soit surtout à l'aide du calorimètre à eau de M. Berthelot. Admettons qu'il s'agisse d'étudier la chaleur dégagée par la réaction qui s'opère entre deux liquides, par exemple l'acide sulfurique et la potasse plus ou moins étendus d'eau. M. Berthelot place l'un des liquides dans le calorimètre que nous avons décrit (p. 10*); l'autre est placé à côté, dans une fiole entourée d'une enceinte argentée. Les deux liquides ont une température connue qui ne diffère pas sensiblement de celle de la salle et que l'on observe avec soin. On saisit la fiole avec une pince en bois et l'on en vide directement le contenu dans le calorimètre; on agite et l'on fait la lecture du thermomètre, lequel doit être sensible à $\frac{1}{200}$ de degré.

Les premières expériences calorimétriques sur les réactions opérées par voie humide sont celles de Hess (1), notamment sur la dilution des acides, et de M. Andrews (2) sur la saturation des acides par les bases. MM. Favre et Silbermann ont montré l'inexactitude des lois très simples que ces savants avaient cru pouvoir établir à ce sujet. Toutefois leurs expériences et celles plus récentes de M. Thomsen (3), de MM. Troost et Hautefeuille, de M. Ditte et surtout de M. Berthelot (4) ont

---

(1) Hess, *Annales de Poggendorff*, t. XLVII, p. 210; t. L, p. 385; t. LII, p. 97; t. LIII, p. 535; t. LVI, p. 463 et 393; t. LVII, p. 569, et t. LXVI, p. 158.

(2) Andrews, *Annales de Poggendorff*, t. LIV, p. 208; t. LXVI, p. 31; t. LXXXI, p. 73, et t. CXLIII, p. 101.

(3) Thomsen, *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIII, p. 349 et 356; t. XC, p. 261; t. XCI, p. 83; t. XCII, p. 34; t. CXXXVIII, p. 201 et 497, t. CXXXIX, p. 193; t. CXL, p. 88, 497, 513, 530; t. CXLII, p. 337; t. CXLIII, p. 354, 497, 513; t. CXLIV, p. 643; t. CXLVIII, p. 177, 368; t. CL, p. 31, 135.

(4) L'indication des Mémoires français publiés dans les vingt dernières années sur la Thermochimie serait trop longue pour trouver place ici : les Mémoires les plus importants ont été publiés soit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e et 5e série, soit dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*. Le lecteur pourra consulter utilement les articles *Chaleur* et *Thermochimie* dans le *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, et la Notice

éclairci une foule de points demeurés obscurs, tant que la Chimie ne pouvait s'aider de recherches calorimétriques précises. C'est ainsi que la distinction vague des acides *faibles* ou *forts* correspond à des différences considérables dans les quantités de chaleur dégagées par la combinaison de ces acides avec les bases alcalines, et surtout dans le mode d'action de l'eau sur les sels résultants. Ainsi des quantités égales de base ajoutées progressivement à un acide *fort*, comme l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, dégagent des quantités de chaleur égales, jusqu'à neutralisation complète; tandis que, dans le cas d'un acide *faible*, surtout polybasique, l'addition du premier équivalent de base produira seule des dégagements de chaleur proportionnels au poids de base; le dégagement de chaleur diminue ensuite et finit par devenir presque nul. Cet effet est surtout marqué pour le cas d'une forte dilution.

On a pu de même étudier l'action décomposante exercée par l'eau sur certains sels, les doubles décompositions entre sels solubles, dans le cas où les lois de Berthollet ne sont pas applicables, etc. Les déterminations numériques abondent et sont en général très concordantes; mais on n'a pu en dégager jusqu'ici qu'un petit nombre de lois, d'une application assez délicate, et qu'il serait prématuré d'exposer avec détail dans un Traité de Physique générale.

PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM. — La plus importante de ces lois est énoncée de la manière suivante par M. Berthelot :

Toute action chimique, accomplie sans l'intervention d'aucune énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

De ce principe expérimental il suit qu'il n'y a en général de combinaisons *directes* que celles qui s'effectuent avec dégagement de chaleur : la chaleur absorbée par la production des composés *indirects* peut être fournie soit par une réaction simultanée dégageant une quantité de chaleur supérieure, soit

publiée par M. Berthelot dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1885, *Sur les principales données de la Thermochimie*.

par l'intervention d'une énergie étrangère, comme celle de l'arc électrique, de la lumière, etc.

Toutefois on constate que certaines réactions accomplies par voie humide sont accompagnées d'une absorption de chaleur, qu'il faut alors attribuer à des actions physiques consécutives de l'action chimique; mais il y a là une distinction délicate à effectuer, et dont il serait impossible, dans l'état actuel de la Science, de préciser absolument les termes.

Nous terminerons ce Chapitre par l'indication d'un certain nombre de résultats numériques empruntés à l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1885.

Chaleur de formation de quelques combinaisons chimi[ques]
dans leur

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.
Hydrures.		
Acide chlorhydrique	$H + Cl$	HCl
» bromhydrique	$H + Br$	HBr
» iodhydrique	$H + I$	HI
Eau	$H + O$	HO
Bioxyde d'hydrogène	$H + O^2$	HO^2
Acide sulfhydrique	$H + S$	HS
Ammoniaque	$H^3 + Az$	AzH^3
Hydrogène phosphoré gazeux	$H^3 + Ph$	PhH^3
» arsénié gazeux	$H^3 + As$	AsH^3
Acétylène (C diamant)	$C^2 + H$	C^2H
Ethylène »	$C^2 + H^2$	C^2H^2
Méthyle »	$C^2 + H^3$	C^2H^3
Formène »	$C^2 + H^4$	C^2H^4
Hydrogène silicé (Si amorphe)	$Si + H^4$	SiH^4
Oxydes.		
Protoxyde d'azote	$Az + O$	AzO
Bioxyde d'azote	$Az + O^2$	AzO^2
Acide azoteux	$Az + O^3$	AzO^3
» hypoazotique	$Az + O^4$	AzO^4
» azotique anhydre	$Az + O^5$	AzO^5
» » hydraté	$Az + O^6 + H$	AzO^6H
Acide sulfureux	$S + O^2$	SO^2
» sulfurique anhydre	$S + O^3$	SO^3
» » monohydraté	$S + O^4 + H$	SO^4H
» phosphorique anhydre	$Ph + O^5$	PhO^5
» » hydraté	$Ph + O^5 + 3HO$	$PhO^5 3HO$
Acide hypochloreux	$Cl + O$	ClO
Acide carbonique { C diamant. / C amorphe	$C + O^2$	CO^2
Oxyde de carbone { C diamant. / C amorphe	$C + O$	CO
Sulfure de carbone { C diamant. / C amorphe	$C + S^2$	CS^2
Chlorures.		
Chlorure de soufre	$S^2 + Cl$	S^2Cl
» phosphoreux	$Ph + Cl^3$	$PhCl^3$
» phosphorique	$Ph + Cl^5$	$PhCl^5$
» d'arsénic	$As + Cl^3$	$AsCl^3$
» de bore (Bo amorphe)	$Bo + Cl^3$	$BoCl^3$
Chlorure de silicium { Si amorphe / Si cristallisé	$Si + Cl^4$	$SiCl^4$

-tées à 1éq, les composants et les composés étant pris à +15°.

CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMPOSÉ ÉTANT				AUTEURS.
...x.	liquide.	solide.	dissous.	
2000	"	"	+ 39300	Berthelot.
9500	"	"	+ 29500	Id.
5200	"	"	+ 13200	Id.
9100	+ 34500	+ 35200	"	Favre et Silbermann.
"	"	"	+ 23700	Berthelot.
2300	"	"	+ 4600	Troost et Hautefeuille.
2200	"	"	+ 21000	Berthelot.
1600	"	"	"	Ogier.
6700	"	"	"	Id.
0500	"	"	"	Berthelot.
7700	"	"	"	Id.
2850	"	"	"	Id.
8500	"	"	"	Id.
12900	"	"	"	Ogier.
10300	− 8100	"	"	Berthelot.
11600	"	"	"	Id.
11100	"	"	− 4200	Id.
2600	+ 1700	"	"	Id.
600	+ 1800	+ 5900	+ 14300	Id.
34400	+ 41600	+ 42200	+ 48800	Id.
34600	"	"	+ 38400	Id.
45900	"	+ 51800	+ 70500	Id.
"	+ 96500	+ 96900	+105000	Id.
"	"	+181900	+202700	Thomsen.
"	+197500	+200000	+202700	Id.
7600	"	"	− 2900	Berthelot.
47000	"	+ 50000	+ 49800	Favre et Silbermann.
48500	"	+ 51500	+ 51300	
12900	"	"	"	Berthelot.
14400	"	"	"	Id.
10550	− 7200	"	"	Id.
9050	− 5700	"	1	Id.
5500	+ 8800	"	"	Ogier.
68900	+ 75800	"	"	Berthelot et Louguinine.
"	"	107800	"	Id.
61000	+ 69400	"	"	Berthelot.
104000	+108500	"	"	Troost et Hautefeuille.
151300	+157600	"	"	Id.
143200	+149500	"	"	Id.

Formation des oxydes métalliques, d'après Thomsen.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENT.	CHALEUR DÉGAGÉE. État solide.	CHALEUR DÉGAGÉE. État dissous.
Potasse	K + O	47,1	48600	82300
	K + O + HO	56,1	69800	82300
Soude	Na + O	31	50100	77600
	Na + O + HO	40	67800	77600
Lithine	Li + O + HO	24	76700	83300
Chaux	Ca + O	28	66000	75050
	Ca + O + HO	37	73500	75050
Strontiane	Sr + O	51,8	65700	79100
	Sr + O + HO	60,8	74300	79100
Baryte	Ba + O	76,5	x	x + 14000
Bioxyde de baryum	BaO + O	84,5	6050	″
Magnésie	Mg + O + HO	29	74900	″
Alumine	$Al^2 + O^3 + 3HO$	78,4	195800	″
Protoxyde de manganèse (hydraté)	Mn + O	35,5	47400	″
Bioxyde » »	$Mn + O^2$	43,5	58100	″
Acide permanganique	$Mn^2 + O^7 + HO$	120	″	89000
Protoxyde de fer (hydraté)	Fe + O	36	34500	″
Peroxyde » »	$Fe^2 + O^3$	80	95600	″
Oxyde de nickel (hydraté)	Ni + O	37,5	30700	″
Sesquioxyde »	$Ni^2 + O^3$	83	61100	″
Oxyde de cobalt (hydraté)	Co + O	37,5	32000	″
Sesquioxyde »	$Co^2 + O^3$	83	75300	″
Oxyde d'or (hydraté)	$Au^2 + O^3$	221	— 5600	″
Oxyde de zinc { anhydre	Zn + O	40,5	43200	″
Oxyde de zinc { hydraté	Zn + O + HO	49,5	41800	″
Oxyde de cadmium hydraté	Cd + O	64	33200	″
Oxyde de plomb { anhydre	Pb + O	111,5	25500	″
Oxyde de plomb { hydraté	Pb + O + HO	120,5	26700	″
Oxyde de thallium { anhydre	Tl + O	212	21500	20000
Oxyde de thallium { hydraté	Tl + O + HO	221	23100	20000
Peroxyde de thallium hydraté	$Tl + O^3 + 3HO$	255	41700	″
Protoxyde de cuivre	$Cu^2 + O$	71,4	21100	″
Bioxyde de cuivre { anhydre	Cu + O	39,7	19200	″
Bioxyde de cuivre { hydraté	Cu + O + HO	48,7	19000	″

Formation des oxydes métalliques, d'après Thomsen (suite).

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENT.	CHALEUR DÉGAGÉE. État solide.	État dissous.
Protoxyde d'étain hydraté........	Sn + O	67	34900	"
Bioxyde » »	Sn + O^2	75	67900	"
Protoxyde de mercure..........	Hg^2 + O	208	21100	"
Bioxyde de mercure (jaune).......	Hg + O	108	15500	"
Oxyde d'argent............	Ag + O	116	3500	"
Protoxyde de platine...........	Pt + O	107	7500	"
» de palladium hydraté...	Pd + O	61	10100	"

Formation des chlorures, bromures, iodures des métaux des premières sections, d'après M. Thomsen, aux dépens du chlore, du brome ou de l'iode gazeux.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS	CHALEUR DÉGAGÉE. État solide.	État dissous.
Chlorure de potassium............	K + Cl	74,6	105000	100800
» sodium............	Na + Cl	58,5	97300	96200
» lithium............	Li + Cl	42,5	93500	101900
» calcium............	Ca + Cl	55,5	85100	93800
» strontium............	Sr + Cl	79,3	92300	97800
» magnésium........	Mg + Cl	47,5	75500	93500
» aluminium........	Al^2 + Cl^3	132,9	160900	237800
Bromure de potassium..........	K + Br	119,1	100400	95000
» sodium..........	Na + Br	103	90700	90400
» calcium............	Ca + Br	100	75800	88000
» strontium........	Sr + Br	123,8	84000	92000
» aluminium..........	Al^2 + Br^3	267,4	132600	219500
Iodure de potassium..........	K + I	166,1	85400	80100
» sodium............	Na + I	150	74200	75500
» calcium............	Ca + I	147	59300	73100
» aluminium............	Al^2 + I^3	408,4	86300	175300

Formation des principaux sels dans l'état dissous ou précipité, au moyen des acides dissous (1éq en grammes dissous dans 2lit ou 4lit de liqueur) vers 15°, d'après MM. Berthelot et Thomsen.

BASES.	CHLORURES HCl $1^{éq} = 2^{lit}$.	AZOTATES AzO^6H $1^{éq} = 2^{lit}$.	ACÉTATES $C^4H^4O^4$ $1^{éq} = 2^{lit}$.	FORMIATES $C^2H^2O^4$ $1^{éq} = 2^{lit}$.	OXALATES $\frac{1}{2}(C^4H^2O^8)$ $1^{éq} = 4^{lit}$.	SULFATES SO^4H $1^{éq} = 2^{lit}$.	SULFURES HS $1^{éq} = 8^{lit}$.	CYANURES CyH $1^{éq} = 2^{lit}$.	CARBONATES CO^2 $1^{éq} = 15^{lit}$.
NaO (1).....	13700	13700	13300	13400	14300	15850	3850	2900	10200
KO........	13700	13800	13300	13400	14300	15700	3850	3000	10100
AzH^3........	12450	12500	12000	11900	12700	14500	3100	1300	5300
CaO (2).....	14000	13900	13400	13500	18500 (5)	15600	3900	3200	9800 (5)
BaO (3).....	13850	13900	13400	13500	16700	18400 (5)	″	3200	11100
SrO (4).....	14000	13900	13300	13500	17600	15400 (5)	″	3100	10500
MgO.......	13800 (8)	13800 (8)	″	″	″	15600	″	″	9000
MnO.......	11800	11700	11300 (8)	10700	14300	13500	5100 (5)	″	6800 (6)
FeO........	10700	″	9900	″	″	12500	7300	″	5000
NiO........	11300	″	″	″	″	13100	″	″	″
CoO........	10600	″	″	″	″	13300	″	″	″
CdO........	10100	10100	″	″	″	11900	″	7200 (5)	″
ZnO........	9800	9800	8900	9100	12500	11700	9600	7300 (5)	5500
PbO........	7700 (9)	7700	6500	6600	12800	10700 (5)	13300	″	6700
	10700 (4)	″	″	″	″	″	″	″	″
CuO........	7500 (1)	7500	6200	6600	″	9200	15800	″	2400
HgO (5).....	9450	″	3000	″	7000	″	24350	15500	″
AgO (5).....	″	5200	4700	″	12900	7200	27900	20900 (5)	6900
	20100 (3)	″	″	″	″	″	″	″	″
$\frac{1}{3}Al^2O^3$ (7)..	9300	″	″	″	″	10500	″	″	″
$\frac{1}{3}Fe^2O^3$ (7)..	5900	5900	4500	″	″	5700	″	″	″
$\frac{1}{3}Cr^2O^3$ (8)..	6900	″	″	″	″	8200	″	″	″

(1) 1 éq. = 2 lit. — (2) 1 éq. = 25 lit. — (3) 1 éq. = 6 lit. — (4) 1 éq. = 10 lit. — (5) Précipité. Observation qui s'applique aux oxalates et aux carbonates terreux et métalliques, ainsi qu'aux oxydes et sulfures métalliques. — (6) Cristallisé. — (7) Hydraté. — (8) 1 éq. = 4 lit.; ce qui s'applique à tous les sels formés par des oxydes insolubles. — (9) Très étendu.

Chaleur dégagée dans la formation de quelques composés organiques depuis les éléments : carbone (diamant), hydrogène gazeux, oxygène gazeux, azote gazeux.

NOMS.	COMPOSANTS.	POIDS molé-culaire.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMPOSÉ ÉTANT gazeux.	liquide.	solide.	dissous.	AUTEURS.	CHALEUR de combustion à pression constante (état actuel).
Alcools.								
Alcool méthylique........	$C^2 + H^4 + O^2$	32	53600	62000	"	64000	Favre et Silbermann	170000
» éthylique...........	$C^4 + H^6 + O^2$	46	60700	70500	"	73000	Berthelot.	324500
» propyl. et isopropyl.	$C^6 + H^8 + O^2$	60	"	67000	"	70000	Id.	478000 à 491000
» butylique..........	$C^8 + H^{10} + O^2$	74	"	84000	"	86900	Louguinine.	633000 à 637000
» amylique et isomère.	$C^{10} + H^{12} + O^2$	88	82300	93000	"	95800	Id.	788000 à 793000
Phénol................	$C^{12} + H^6 + O^2$	94	"	111700	"	113400	Id.	283000
Glycol.................	$C^4 + H^6 + O^4$	62	"	127000	"	"	Id.	431000 à 436000
Propylglycol et isomères...	$C^6 + H^8 + O^4$	76	"	"	149000	"	Id.	898000
Glycérine..............	$C^6 + H^8 + O^6$	92	"	165500	169400	164000	Id.	392500
Glucose et isomères........	$C^{12} + H^{12} + O^{12}$	180	"	"	269000	267000	Rechenberg.	709000 à 701000
Ether ordinaire...........	$C^8 + H^{10} + O^2$	74	65300	72000	"	78000	Berthelot.	649000
Aldéhydes.								
Aldéhyde...............	$C^4 + H^4 + O^2$	44	50500	56500	"	60100	Berthelot et Ogier.	269500
Acétone................	$C^6 + H^6 + O^2$	58	57500	65000	"	67500	Favre et Silbermann	424000
Acides.								
Acide formique	$C^2 + H^2 + O^4$	46	88200	93000	95500	93100	Berthelot.	70000 (liq.)
» acétique { monohydr.	$C^4 + H^4 + O^4$	60	121500	126600	129100	127000	Id.	199400 (liq.)
» acétique { anhydre...	$(C^4 + H^3 + O^3)$	102	162400	169200	"	"	Id.	412000

Chaleur dégagée dans la formation de quelques composés organiques depuis les éléments : carbone (diamant), hydrogène gazeux, oxygène gazeux, azote gazeux (suite).

NOMS.	COMPOSANTS.	POIDS molé-culaire.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMPOSÉ ÉTANT gazeux.	liquide	solide.	dissous.	AUTEURS.	CHALEUR de combustion à pression constante (état actuel).
Acides (suite).								
Acide butyrique	$C^8 + H^8 + O^4$	88	145000	155000	"	156000	Favre et Silbermann	497000
» valérique	$C^{10} + H^{10} + O^4$	102	147400	158000	158800	"	Id.	657000
» stéarique	$C^{36} + H^{36} + O^4$	284	"	"	126000	"	Rechenberg.	2759000
» benzoïque	$C^{14} + H^6 + O^4$	122	"	"	54000	47800	Id.	811000
» salicylique	$C^{14} + H^6 + O^6$	138	"	"	106000	97500	Id.	752000 à 759000
» oxalique	$C^4 + H^2 + O^8$	90	"	"	197000	194700	Id.	60000
» succinique	$C^8 + H^6 + O^8$	118	"	"	229000	222600	Id.	354000
» tartrique	$C^8 + H^6 + O^{12}$	150	"	"	372000	368700	Id.	211000
» citrique	$C^{12} + H^8 + O^{14}$	192	"	"	354000	"	Id.	486000
Substances diverses.								
Acétate d'éthyle	$C^8 + H^8 + O^4$	88	117100	128000	"	128400	Berthelot.	524000
Nitroglycérine	$C^6 + H^5 + Az^3 + O^{18}$	227	"	98000	"	"	Id.	356500
Chlorure de méthyle	$C^2 + H^3 + Cl$	50,5	28500	"	"	"	Id.	"
Chlorure d'éthyle	$C^4 + H^5 + Cl$	64,5	38500	44900	"	"	Id.	"
Bromure d'éthyle	$C^4 + H^5 + Br$ (gaz)	109	31000	37700	"	"	Id.	"
Iodure d'éthyle	$C^4 + H^5 + I$ (gaz)	156	22800	30300	"	"	Id.	"
Ethylamine	$C^4 + H^7 + Az$	45	19800	"	"	32700	Id.	409700
Triméthylamine	$C^6 + H^9 + Az$	59	—9500	"	"	3400	Id.	592000
Chloryd. de triméthylamine	C^6H^9Az (gaz) + HCl (gaz)	105,5	"	"	39800	39300	Id.	"

TABLE DES MATIÈRES

DU DEUXIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

CALORIMÉTRIE.

CHAPITRE I.

Méthodes calorimétriques.

CHAPITRE II.

Chaleurs spécifiques des solides et des liquides.

CHAPITRE III.

Chaleurs spécifiques des gaz.

CHAPITRE IV.

Fusion et solidification.

CHAPITRE V.

Évaporation. — Ébullition.

CHAPITRE VI.

Chaleurs latentes de vaporisation.

CHAPITRE VII.

Dissolution.

CHAPITRE VIII.

Changements d'état chimiques.
Principes fondamentaux de la Thermochimie.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU DEUXIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES,

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE,

DU DEUXIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DU DEUXIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

FIN DU DEUXIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

10653 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

TROISIÈME FASCICULE.

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.
PROPAGATION DE LA CHALEUR.

THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

ÉQUIVALENCE DE LA CHALEUR ET DU TRAVAIL.

Historique. — Équation du travail. — Discordance entre la théorie et la marche des machines. — Effet théorique du frottement. — Chaleur dégagée par le frottement. — Expériences de Rumford et de Joule. — Équivalent mécanique de la chaleur. — Diverses méthodes pour le déterminer. — Principe de l'équivalence.

HISTORIQUE. — Dans les deux Fascicules précédents, nous avons successivement étudié la dilatation éprouvée par les corps dont on élève la température, puis déterminé les conditions de leurs changements d'état et mesuré les quantités de chaleur qu'ils absorbent dans ces diverses conditions. De nouvelles expériences vont nous permettre de relier les uns aux autres les résultats que nous avons ainsi obtenus d'une manière indépendante, et nous conduiront à envisager d'une manière toute nouvelle les rapports des phénomènes calorifiques et des phénomènes purement mécaniques.

La *Thermodynamique* est une science toute moderne. Ce n'est pas que dès la plus haute antiquité on n'ait remarqué la production de chaleur qui accompagne le frottement, ou construit des machines fonctionnant par l'action soutenue du feu, comme par exemple l'éolipyle de Héron (¹). Plusieurs philosophes anciens et modernes ont même essayé de donner

(¹) *Heronis Alexandrini spiritualium liber; voir* la Notice d'Arago, *Sur les machines à vapeur,* dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1829.

une interprétation de ces faits et considéré la chaleur comme une agitation des particules matérielles ou éthérées; mais leurs théories sont demeurées vagues et n'ont guère attiré l'attention des expérimentateurs avant les dernières années du XVIIIe siècle. Lavoisier ([1]), l'inventeur de la théorie de la combustion, est un des premiers qui ait émis avec précision l'hypothèse d'une corrélation intime entre le travail mécanique et la chaleur. « Plusieurs physiciens, dit-il (après avoir exposé l'hypothèse de matérialité du calorique), pensent que la chaleur n'est que le résultat des mouvements insensibles des molécules de la matière.... Dans cette hypothèse, la chaleur est la force vive qui résulte des mouvements insensibles des molécules des corps.

» En général, on fera rentrer la première hypothèse (celle de la matérialité du calorique) dans la seconde, en changeant les mots *chaleur libre*, *chaleur combinée*, *chaleur dégagée* dans ceux de *force vive*, *perte de force vive* et *augmentation de force vive*. »

Dans ce qui suit, nous distinguerons la *Thermodynamique*, exclusivement fondée sur l'expérience, des divers essais d'une *Théorie mécanique de la chaleur*, impliquant des hypothèses particulières sur la constitution moléculaire des corps et sur la nature même de la chaleur.

La Thermodynamique n'est que le développement de deux principes empruntés, comme nous le verrons, à l'expérience. Le premier, dont on pourrait, à la rigueur, faire remonter l'origine jusqu'aux idées de Lavoisier, n'a été démontré et précisé que grâce aux travaux de R. Mayer ([2]), Joule ([3]), Helmholtz ([4]), Colding ([5]), qui paraissent être arrivés, indé-

([1]) Lavoisier et Laplace, *Mémoire sur la chaleur*, dans les *Mémoires de l'Académie* pour 1780, et *OEuvres de Lavoisier*, t. II.

([2]) R. Mayer, *Remarques sur les forces de la nature inanimée* (*Annales de Liebig*, t. XLII; 1842).

([3]) Joule, *Sur les effets calorifiques de l'électricité et du magnétisme et sur l'équivalent mécanique de la chaleur* (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 63, 347 et 435); 1843.

([4]) Helmholtz, *Sur la conservation de la force*; Berlin, 1847.

([5]) Colding, *Recherches sur les rapports des forces de la nature*; 1851.

Pour tout ce qui concerne l'histoire de la Thermodynamique, *voir* l'excel-

pendamment les uns des autres et à quelques années d'intervalle, à la notion fondamentale de l'*équivalence* de la chaleur et du travail.

La découverte du second principe fondamental a précédé celle de l'équivalence. Ce principe fut énoncé, dès 1824, par Sadi Carnot ([1]) dont il porte le nom, et il a été développé notamment par Clapeyron ([2]) et par M. Clausius ([3]). Moins facile à saisir que le principe de l'équivalence et d'une interprétation mécanique plus laborieuse, le principe de Carnot semble pénétrer plus profondément dans la nature des choses et se montre singulièrement fécond en applications.

Les principes de la Thermodynamique nous apparaissent aujourd'hui comme un complément indispensable de ceux de la Dynamique. Nous allons, en effet, établir que ces derniers ne suffisent pas à rendre compte de toutes les conditions du fonctionnement des machines.

ÉQUATION DU TRAVAIL. — Prenons un point matériel sollicité par un nombre quelconque de forces, dont les composantes sont X, Y, Z. Si dx, dy, dz représentent les espaces élémentaires parcourus suivant les axes, $X dx + Y dy + Z dz$ sera la somme des travaux élémentaires correspondant à l'une quelconque de ces forces. Soient v_0 la vitesse initiale, v la vitesse du point matériel au bout du temps t; nous savons que l'on a

$$\int (X dx + Y dy + Z dz) = \tfrac{1}{2}(mv^2 - mv_0^2),$$

c'est-à-dire que le travail total est égal à la moitié de l'accroissement de la force vive.

---

lente bibliographie qui termine le tome II de la *Théorie mécanique de la chaleur* de Verdet (*OEuvres de Verdet*, t. VIII).

([1]) Sadi Carnot, *Étude sur la puissance motrice de la chaleur;* Paris, 1824. Ce Mémoire a été réimprimé dans les *Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. I, p. 1.

([2]) Clapeyron, *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École Polytechnique*, XIVe Cahier; 1834).

([3]) Clausius, *Sur une nouvelle forme du second théorème principal de la Théorie mécanique de la chaleur* (*Ann. de Pogg.*, t. XCII, et *Journal de Liouville*, t. XX; 1855).

La même équation peut être étendue à un nombre quelconque de points matériels, soit libres, soit assujettis à garder les mêmes situations relatives comme dans les solides, ou les mêmes distances comme dans les liquides. En définitive, on a la relation

$$\Sigma\int(\mathrm{X}\,dx + \mathrm{Y}\,dy + \mathrm{Z}\,dz) = \tfrac{1}{2}(\Sigma mv^2 - \Sigma mv_0^2).$$

Pour abréger, nous remplacerons le premier membre par $\mathfrak{T}$ et le second par $\frac{1}{2}(\mathrm{F}_1 - \mathrm{F}_0)$, ce qui donne

$$\mathfrak{T} = \tfrac{1}{2}(\mathrm{F}_1 - \mathrm{F}_0).$$

C'est l'équation du travail. Nous en tirerons une conséquence capitale.

Lorsqu'une machine quelconque est arrivée à l'état de mouvement uniforme, ou bien qu'étant à effet alternatif, comme une machine à vapeur, elle revient après une révolution complète à la vitesse qu'elle avait d'abord, v est égal à v_0 ; il n'y a point d'accroissement des forces vives pendant cette période, et par conséquent la somme des travaux des forces est nulle.

Or toute machine est mise en jeu par une force motrice qui tend à accroître sa vitesse et dont le travail est positif : c'est le *travail moteur;* d'autre part, elle est employée à soulever des poids, à faire mouvoir des pompes, c'est-à-dire à faire un travail contraire ou négatif, qui agit pour diminuer cette vitesse : c'est le *travail résistant*. Dire que, dans une machine à l'état de mouvement uniforme, le travail total est nul, c'est exprimer que le travail résistant est égal au travail moteur pendant le temps considéré, ou que la machine n'a fait que transformer le travail de la force motrice, sans en rien perdre, en un autre travail égal.

L'exemple le plus simple peut nous être fourni par une machine hydraulique élévatoire. La force motrice est un poids d'eau considérable P, tombant d'une petite hauteur h; son travail est $\mathrm{P}h$. Cette force met en mouvement des roues et des pompes qui élèvent un poids d'eau moindre p à une hauteur beaucoup plus considérable H, et, après un nombre quelconque de coups de piston, si la machine a atteint sa marche

régulière, il faut que le travail moteur Ph soit égal au travail résistant pH. Telle est la loi fondamentale de toute machine.

DISCORDANCE ENTRE LA THÉORIE ET LA MARCHE DES MACHINES. — En fait, cette loi n'est jamais réalisée. Le travail résistant est toujours inférieur au travail moteur. Dans l'ancienne machine de Marly, il n'en était que le dixième, et dans les meilleures que l'on a construites il n'a pas dépassé les deux tiers. A la vérité, la machine n'est point absolument fixe : elle ébranle ses supports, elle fait trembler le sol au loin, elle fait du bruit, ce qui agite l'air; en un mot, elle perd extérieurement, pour la disséminer au loin, une somme assez notable de force vive. Mais, lors même que l'on tiendrait compte de cette perte, on ne parviendrait pas à rétablir l'égalité entre les deux travaux.

Il existe une autre cause, une cause capitale de déperdition du travail, c'est le frottement. Les axes frottent sur les tourillons, les pistons dans les cylindres, les roues sur leurs essieux ou sur les rails, et en général toutes les surfaces contre celles qui les touchent et qui ne partagent pas leur mouvement. Or, partout où il y a frottement, il y a des pertes de travail. Sans chercher à les expliquer, on avait été obligé de les admettre comme faits, d'en chercher empiriquement les valeurs, et, sous le nom de *résistances passives*, de les introduire dans les équations du travail, afin de rétablir l'égalité entre le travail moteur et le travail résistant.

EFFET THÉORIQUE DU FROTTEMENT. — Examinons la valeur philosophique de cette correction. Il semble que le frottement doive résulter de l'action que les molécules des surfaces en contact exercent les unes sur les autres, et l'on admet que deux molécules ne sauraient agir l'une sur l'autre que suivant la ligne qui les joint, et proportionnellement à une certaine fonction inconnue de leur distance r, soit $\varphi(r)$. Or nous allons prouver que, dans cette hypothèse, le travail des forces moléculaires, après un nombre quelconque de révolutions complètes de la machine, est identiquement nul.

Soient, en général, x, y, z; x', y', z' les coordonnées de deux points M et M' qui agissent entre eux, r leur distance,

α, β, γ les angles que MM' fait avec les axes, et $\varphi(r)$ la force réciproque. Ses composantes sont

$$X = \varphi(r)\cos\alpha = \varphi(r)\frac{x'-x}{r},$$

$$Y = \varphi(r)\cos\beta = \varphi(r)\frac{y'-y}{r},$$

$$Z = \varphi(r)\cos\gamma = \varphi(r)\frac{z'-z}{r}.$$

Le travail élémentaire de cette force sera

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz$$
$$= \frac{\varphi(r)}{r}\left[(x'-x)\,dx + (y'-y)\,dy + (z'-z)\,dz\right].$$

D'autre part, on a

$$r^2 = (x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2;$$

donc

$$r\,dr = (x'-x)\,dx + (y'-y)\,dy + (z'-z)\,dz.$$

En remplaçant, on a, pour le travail élémentaire,

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = \varphi(r)\,dr;$$

et, en appelant $\psi(r)$ l'intégrale de $\varphi(r)\,dr$,

$$\int(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz) = \psi(r).$$

Cette intégrale doit être prise entre les limites $x_0 y_0 z_0$, $x'_0 y'_0 z'_0$, et xyz, $x'y'z'$, ou r_0 et r. On a donc

$$\int_0^r (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz) = \psi(r) - \psi(r_0) = \tfrac{1}{2}(mv'^2 - mv^2).$$

Or, si la machine, après avoir fait un nombre quelconque de révolutions, se retrouve à l'un de ses états antérieurs, on a respectivement x, y, z; x', y', z' et r égaux à x_0, y_0, z_0; x'_0, y'_0, z'_0, et le travail des forces que nous venons de considérer est absolument nul; par conséquent, sous la seule influence de forces attractives ou répulsives quelconques, c'est-à-dire sous la seule influence de la pesanteur et du frottement, une

machine, en reprenant l'une de ses positions antérieures, reprendra sa vitesse primitive. De là deux conséquences également importantes :

1° Puisque cette vitesse n'augmente pas, la machine ne peut vaincre aucun travail résistant. Le mouvement perpétuel est impossible.

2° Puisqu'elle ne diminue pas, le frottement, considéré comme une action réciproque entre des molécules voisines qui se déplacent, ne peut occasionner aucune perte de travail. Ce n'est donc pas à cette action qu'il faut attribuer les résistances passives qui se produisent quand deux surfaces frottent, et la divergence entre la théorie des machines et leur marche réelle subsiste en entier.

CHALEUR DÉGAGÉE PAR LE FROTTEMENT. — EXPÉRIENCES DE RUMFORD ET DE JOULE. — Cette divergence ne peut tenir qu'à ce que nos équations sont incomplètes. Il n'y est point tenu compte de toutes les circonstances physiques qui accompagnent le frottement : l'expérience seule peut nous éclairer à cet égard et nous permettre de compléter nos équations, sans violer les principes sur lesquels repose la Dynamique.

Sans insister sur tous les phénomènes vulgaires, dans lesquels on constate un dégagement de chaleur par suite du frottement, nous nous bornerons à rapporter l'expérience suivante de Rumford [1], devenue historique.

Chargé de forer des canons à la fonderie de Munich, Rumford comprit le premier que cette opération, quand on la prolonge, est une source continue de chaleur. Il fit disposer un axe d'acier tournant sous pression dans une crapaudière de bronze enveloppée d'eau. Au bout d'une heure, cette eau était en ébullition et s'y maintenait tant que durait le mouvement. Du moment qu'elle se produit continûment, cette chaleur n'est pas soustraite aux corps frottés, elle ne se *dégage* pas de leur masse : elle est le produit du frottement continu. C'est le travail du cheval attelé au manège, qui est l'origine

---

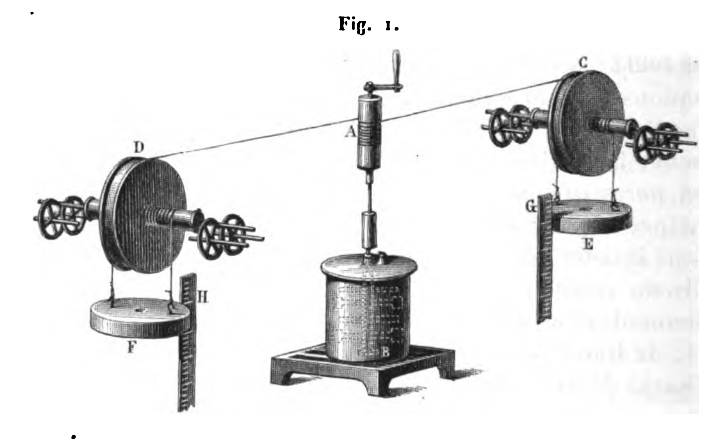
(1) RUMFORD, *Transactions philosophiques*. (*Voir* t. XVIII, p. 283, de l'*Abrégé des Transactions*, 1798.)

unique de la chaleur produite : on peut dire que *ce travail est transformé en chaleur.* Pour ne laisser aucun doute sur sa pensée, Rumford ajoutait qu'il n'y aurait aucun profit à transformer la force du cheval en chaleur attendu que le fourrage dont on le nourrit en produirait davantage, si on le brûlait.

Il suffit de modifier légèrement la disposition adoptée par Rumford, pour transformer son expérience purement qualitative en une expérience de mesure. C'est ce qu'a fait avec beaucoup de soin et un succès complet un illustre physicien anglais, M. Joule [1]. Nous allons exposer avec détail les diverses méthodes qu'il a employées à cet effet en 1849 et en 1878.

Un calorimètre B, plein d'eau, contient une roue à palettes, mobile autour d'un axe AB (*fig.* 1) ; elle est mise en mouve-

Fig. 1.



ment au moyen d'un double cordon qui passe sur deux poulies C et D, et ces poulies sont sollicitées par deux poids E et F qui tombent d'une hauteur mesurée par des règles G et H. On répète vingt fois l'opération. Le travail des poids qui tombent est entièrement absorbé par les résistances passives : l'eau du calorimètre s'échauffe. Il s'agit de mesurer avec la plus grande exactitude possible le travail dépensé et la chaleur produite.

---

(1) Joule, *Transactions philosophiques*, 1850, 1re Partie, et 1878, 2e Partie. Ces Mémoires ont été réimprimés par la Société de Physique de Londres, en 1884 (*Joule's scientific papers*, t. I, p. 298 et 632).

I. *Mesure du travail dépensé.* — Soit P la valeur absolue des poids qui tombent. Dans l'air ils éprouvent une perte de poids π, et, quand ils descendent d'une hauteur H, ils produisent un travail $(P - \pi) H$.

1° Une partie de ce travail est employée à communiquer aux poids qui tombent une certaine force vive. Soit v la vitesse, très faible et facile à connaître, que possèdent les poids en arrivant au sol : leur force vive est $\frac{1}{2} \frac{P}{g} v^2$. Elle est détruite par le choc, sans profit pour le calorimètre. Soit h la hauteur de chute libre, correspondant à la vitesse v; on a $\frac{1}{2} \frac{P}{g} v^2 = Ph$. Ce produit devra être retranché du travail total. En revanche, la corde fortement tendue pendant la chute se détend quand le poids a touché le sol, en exécutant un certain travail $t = Ph'$, beaucoup plus grand que le précédent, utilisé dans le calorimètre et qu'il faut ajouter.

2° Une autre partie du travail moteur est employée à vaincre les résistances passives extérieures au calorimètre. Il est bien difficile d'en trouver la valeur exacte. Pour y arriver, M. Joule séparait le treuil A de l'appareil calorimétrique, le montait sur un pivot et disposait un cordon unique entre les poids E et F, de telle sorte que quand l'un monte, l'autre descend; on cherche ensuite par tâtonnements quel est le poids additionnel p nécessaire pour communiquer au système une vitesse sensiblement constante et égale à la vitesse moyenne dont il est animé pendant l'expérience. Le travail pH est absorbé : 1° par le frottement parasite au pivot, qui n'existait pas dans l'expérience calorimétrique, et dont il faudra trouver séparément la valeur $p_1 H$; 2° par les frottements de la corde, des poulies, etc. M. Joule admet que ce travail est précisément le même que dans l'expérience calorimétrique, ce qui ne peut être bien rigoureux, puisque la pression sur les axes n'est pas répartie de la même manière. Sa valeur serait donc $H(p - p_1)$.

En résumé, le travail consommé à produire l'échauffement du calorimètre est

$$\mathfrak{T} = (P - \pi - p + p_1) H - P(h - h').$$

Toutes les corrections sont petites, comme on s'en convaincra d'après les données numériques de l'expérience :

H (1)................	1260po,248	P.............. ...	406152gr
h..................	0,152	π..................	497,69
h'..................	3,552	p...	3005
		p'......	168

Travail brut PH en grains-pouce...... $5,11853.10^8$
» corrigé $\mathfrak{T}$ » ..... $5,09013.10^8$

La correction résultante ne dépasse guère $\frac{1}{200}$.

II. *Mesure de la chaleur produite.* — La difficulté particulière de la mesure calorimétrique, opérée par M. Joule, provient de la longue durée de l'expérience (trente-cinq minutes). Dans ces conditions la correction, due aux pertes de chaleur à l'extérieur, serait énorme si l'excès de température du calorimètre était notable. Il convenait donc de prendre une masse d'eau telle que son échauffement fût très faible, et de mesurer cet échauffement avec la plus grande précision. M. Joule a employé des thermomètres sensibles au $\frac{1}{200}$ de degré Fahrenheit. Voici les données moyennes de l'expérience :

Poids de l'eau du calorimètre..............	93229gr,7
Cuivre du calorimètre et roue à palettes en laiton, évalués en eau..................	4240gr,5
Échauffement moyen pour une expérience..	0°,57525
Correction due au réchauffement (2).......	0°,012041
Quantité de chaleur totale Q en grains-degré.	5489601gd

On voit que, malgré les précautions prises, la correction due à la différence de température du calorimètre et de l'air ambiant dépasse $\frac{1}{60}$ de la quantité mesurée. Il était donc indispensable d'étudier de près la loi du rayonnement du calorimètre, en observant, après chaque expérience, la perte ou le

(1) Ces nombres correspondent à vingt chutes; les valeurs de H, h, h' pour chaque chute sont donc vingt fois plus faibles.

(2) La température moyenne du calorimètre était inférieure à la température ambiante.

gain de chaleur du calorimètre pendant une durée égale. Toutes les expériences ayant concouru au calcul du coefficient de correction, on peut sans doute admettre qu'il est exact au $\frac{1}{10}$ près de sa valeur, et que le résultat des expériences ne peut être faussé de ce chef de plus de $\frac{1}{500}$.

Équivalent mécanique de la chaleur. — Le résultat des expériences de Joule est donc que la dépense d'un certain travail $\mathfrak{G}$ a produit une quantité de chaleur Q; la transformation du travail en chaleur a été opérée par l'intermédiaire d'une roue à palettes en laiton frottant au sein d'une masse d'eau, qui s'est échauffée d'une quantité θ. Si nous ramenons le calorimètre à sa température initiale, la quantité de chaleur Q sera dégagée et tout le système sera revenu à son état primitif, sans qu'il y ait eu nouvelle production ou dépense de travail, en dehors du travail très petit exercé par la pression atmosphérique, par suite de la variation de volume du calorimètre et de l'eau. Il n'y a donc absolument aucun autre phénomène résultant de la disparition du travail $\mathfrak{G}$, que la production de la chaleur Q, et l'on peut dire que, dans cette expérience, une quantité de chaleur Q *équivaut* à un travail $\mathfrak{G}$, une quantité de chaleur 1 au travail $E = \frac{\mathfrak{G}}{Q}$. Cette quantité E représente en unités de travail l'équivalent d'une unité de chaleur ou, par abréviation, l'*équivalent mécanique de la chaleur*.

Il reste à savoir si le rapport E se maintiendra constant, quand on changera les conditions des expériences. M. Joule a répondu à cette question : 1° en remplaçant l'eau de son calorimètre par du mercure; 2° en remplaçant la roue à palettes par un axe portant une plaque de fonte entraînée par le mouvement des poids et sur laquelle on appuyait, à l'aide d'un levier extérieur, un anneau de fer immobile. Ces dernières expériences paraissent susceptibles de moins de précision que la première; car, si le remplacement de l'eau par du mercure, dont la capacité calorifique est très faible, a pour effet un échauffement plus grand du calorimètre, la correction due au refroidissement devient beaucoup plus considérable : elle a varié de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{13}$. D'autre part, quand on a fait frotter le fer sur le fer, la chute des

poids est irrégulière, et il est impossible d'éviter des trépidations et un bruit strident, ce qui multiplie les corrections incertaines. Malgré ces conditions défavorables, Joule a obtenu des valeurs de E, concordant entre elles à moins de $\frac{1}{200}$, comme on le verra par le Tableau ci-joint. Pour l'évaluation des quantités de travail, Joule a remplacé le grain par la livre anglaise *avoirdupoids* de 7000 grains, et le pouce par le pied de 12 pouces, ce qui rend l'expression du travail $\mathfrak{T}$ et celle de l'équivalent mécanique 7000 × 12 fois plus faible. D'autre part, il a remplacé la calorie grain-degré Fahrenheit par la calorie livre-degré Fahrenheit 7000 fois plus forte, ce qui rend l'expression numérique de la chaleur Q 7000 fois plus faible, et l'équivalent E 7000 fois plus fort. En définitive, l'équivalent E, évalué avec ces unités, est 12 fois plus faible qu'avec les précédentes.

Matières frottantes.	E en unités de Joule.
Eau et laiton................	772,692
Mercure et fer..............	772,814 775,352
Fer sur fer.................	776,045 773,930

Ces résultats très concordants paraissent bien indépendants de la nature des substances entre lesquelles le frottement s'exerce. Ils tendent bien à prouver l'invariabilité de l'équivalent mécanique de la chaleur.

De nouvelles expériences réalisées en 1878, par le frottement de l'eau sur elle-même et sur le laiton, ne diffèrent des anciennes que par la manière dont on a mesuré le travail. La roue à palettes est mue à la main ; le calorimètre, exactement cylindrique et poli extérieurement, est mobile sur un axe. Deux cordons s'enroulent en sens contraire sur le calorimètre, passent sur des poulies et soutiennent des poids que l'on maintient à une hauteur constante, en imprimant à la roue à palettes une vitesse convenable. Soient P les poids, R le bras de levier à l'extrémité duquel ils agissent, égal au rayon du calorimètre, n le nombre de tours de la roue pendant la durée de l'expérience ; le travail du frottement a pour expression $P.2n\pi R$. Cette méthode, employée aussi par d'autres ex-

périmentateurs, avait été indiquée par M. Hirn. Cinq séries d'expériences ont donné à Joule les valeurs suivantes de E :

N° 1	772,72
2	774,57
3	773,136
4	766,97
5	773,99

qui diffèrent entre elles du $\frac{1}{100}$ de leur valeur (¹).

Ces expériences, exécutées à Manchester, à une latitude de 53° 28′ 30″ et à 120 pieds au-dessus du niveau de la mer, donnent, en moyenne et toutes corrections faites pour la réduction au vide, à la latitude de Greenwich et au niveau de la mer,

$$E = 772,55,$$

valeur sensiblement identique à celle qu'avaient fournie les an-

---

(¹) Parmi les expériences réalisées par des méthodes analogues, il convient de citer celles de M. Rowland (*Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, juin 1879). Ce savant a montré l'importance des erreurs que peut introduire, dans la mesure de l'équivalent mécanique de la chaleur, l'observation des thermomètres à mercure, si ces appareils n'ont pas été comparés au thermomètre à air. On sait que ces erreurs peuvent être complètement éliminées par une autre méthode (*voir* 1er Fasc., p. 26).

Les résultats obtenus par M. Rowland à la température de 18° concordent avec ceux de Joule; mais M. Rowland trouve que l'équivalent mécanique diminue quand la température s'élève; ainsi l'on aurait

	E.
	kgm
A 5°	429,8
15	427,4
30	425,6
36	425,8

L'auteur attribue la diminution qu'il observe entre 5° et 30° à une diminution de la chaleur spécifique de l'eau, ce qui est en contradiction avec tous les résultats antérieurs (*voir* 2e Fasc., p. 35).

Il convient d'observer que M. Rowland mettait en mouvement les palettes de son calorimètre à l'aide d'un moteur mécanique, et qu'il obtenait ainsi des élévations de température de 25° au-dessus de la température de l'enceinte. Avec des excès aussi énormes, les corrections calorimétriques deviennent bien incertaines : c'est sans doute à leur insuffisance qu'il faut attribuer la diminution de E observée.

ciennes expériences. C'est ce nombre que nous adopterons d'une manière définitive.

En France, on a l'habitude d'exprimer l'équivalent mécanique de la chaleur en prenant comme unité de travail le kilogrammètre et, comme unité de chaleur, la grande calorie, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° C. la température de 1^{kg} d'eau. La livre *avoirdupoids* valant $0^{kg},4535926$, le pied $0^{m},304794$, l'unité de travail de Joule représente

$$0,4535926 \times 0,304794^{kgm},$$

et son unité de chaleur

$$0,4535926 \times \tfrac{5}{9}$$

de grande calorie. L'équivalent mécanique dans le système français sera donc

$$E' = \frac{0,304794 \times 0,4535926}{0,453926 \times \frac{5}{9}} E,$$

$$E' = 424^{kgm},15$$

sous la latitude de Greenwich et au niveau de la mer.

Pour un grand nombre d'applications, il est nécessaire d'exprimer l'équivalent mécanique de la chaleur dans le système C.G.S. La transformation se fait aisément, sachant que l'accélération de la pesanteur à Greenwich (1) et au niveau de la mer est de $981^{cm},17$. Le kilogrammètre vaut donc à Greenwich 98117000^{ergs}; la grande calorie vaut d'ailleurs 1000^{Cal} C.G.S. L'équivalent mécanique J de la chaleur dans ce système est donc

$$J = 98117 E' = 4,1616 10^{7}.$$

Cette valeur est indépendante de la latitude.

DÉTERMINATIONS DIVERSES DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR; PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE. — A côté des expériences très précises que nous venons de citer, il convient d'en si-

(1) D'après Everett, *Unités et constantes physiques*, p. 23 de l'édition française.

gnaler d'autres qui, sans offrir au même degré toutes les garanties d'exactitude désirables, prouvent au moins que la transformation du travail en chaleur et la transformation inverse de la chaleur en travail se font toujours d'après le même coefficient d'équivalence, quels que soient les intermédiaires employés dans la transformation.

1° *Frottement dans les tubes capillaires.* — En 1843, Joule [1] a déterminé, d'une part, le travail dépensé sur la tête d'un piston, pour faire écouler une certaine masse d'eau, à travers des orifices capillaires, et, d'autre part, l'échauffement de cette eau. Dans cette expérience, comme dans les précédentes, aucun autre phénomène que l'échauffement n'accompagne la dépense du travail mécanique : il est légitime d'en déduire l'équivalent mécanique de la chaleur. M. Joule a trouvé ainsi $E = 425^{kgm}$ et M. Hirn [2] $E = 432^{kgm}$.

2° *Percussion.* — Lorsqu'une bille élastique tombe sur un plan de marbre, elle ne produit presque pas de chaleur, parce que le travail qu'elle a fait en tombant est restitué en totalité quand elle remonte à la même hauteur. Si on la remplace par un corps moins élastique, il y a moins de travail rendu, il y a plus de chaleur produite ; enfin, si c'est une balle de plomb lancée par une arme à feu sur une plaque de fer, elle s'écrase, et toute sa force vive initiale est transformée en chaleur.

Pour mesurer l'équivalent mécanique de la chaleur à l'aide de la percussion, M. Hirn [3] a réalisé l'expérience suivante, moins précise à coup sûr que celle de M. Joule, mais cependant intéressante : un gros cylindre de fonte CD (*fig.* 2) est soutenu par des cordes verticales ; son poids est P. En E est placé un morceau de plomb dont le poids et la chaleur spécifique sont π et c. En AB est un deuxième cylindre horizontal de poids p. Si on le soulève en A'B' d'une hauteur h et qu'on le laisse retomber comme un marteau, il écrasera le plomb E

(1) JOULE, *Philosophical Magazine*, 3e série. t. XIII, p. 442.

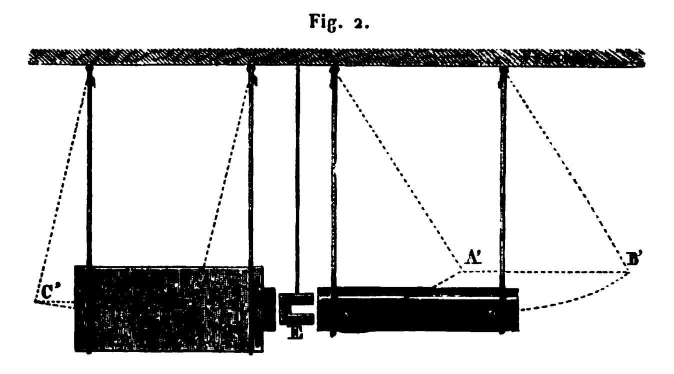
(2) HIRN, *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 1 ; 1858. *Théorie mécanique de la chaleur*, 2e édit., 1re Partie, p. 55.

(3) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, 2e édition, 1re Partie, p. 38 et suivantes.

contre l'enclume CD. Mesurons le travail perdu et la chaleur gagnée.

Le marteau a été élevé d'une hauteur h. Son travail de chute est ph; mais, en vertu de son élasticité, il se relève de h'; il a

Fig. 2.



perdu une quantité de travail $p(h-h')$. D'autre part, l'enclume s'est déplacée, elle a monté de H; elle a donc absorbé un travail PH. La quantité $\mathfrak{T}$, définitivement absorbée par le plomb, est

$$\mathfrak{T} = p(h-h') - \mathrm{PH}.$$

D'autre part, le plomb s'est échauffé d'une quantité θ qui peut être appréciée assez exactement; il a gagné une quantité de chaleur $\pi c \theta$.

Mais il n'est pas évident qu'on trouvera une valeur exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur par le quotient

$$\mathrm{E} = \frac{\mathfrak{T}}{\pi c\,\theta}:$$

car le cycle des opérations exécutées ne se trouve pas rigoureusement fermé quand on laisse refroidir le plomb jusqu'à sa température initiale. Le métal a été écroui, et il serait indispensable de connaître la quantité de chaleur q positive ou négative absorbée par cette transformation : il faudrait la retrancher de $\pi c \theta$. Cette quantité q n'a pas été mesurée, mais on sait qu'elle est très faible par rapport à $\pi c \theta$. Si on la néglige, on trouve

$$\mathrm{E} = 425^{\mathrm{kgm}}.$$

Il est à remarquer que les expériences précédentes, réalisées soit à l'aide du frottement ou de la percussion, ne sont pas réversibles; elles ne nous fournissent pas le moyen de transformer la chaleur en travail et de déterminer l'équivalent mécanique à l'aide de la transformation inverse.

3° *Machines à vapeur.* — M. Hirn ([1]) a fait des expériences sur cette transformation inverse à l'aide de machines à vapeur fonctionnant industriellement. Il déterminait : 1° la chaleur apportée par la vapeur dans les cylindres; 2° la chaleur transportée dans le condenseur; 3° le travail effectué pendant le même intervalle par la machine à vapeur. Toutes ces mesures paraissent peu susceptibles de précision : la première exige la connaissance du volume de vapeur introduit dans le cylindre et de sa pression initiale; la seconde celle de la quantité d'eau froide introduite dans le condenseur et du réchauffement qu'elle y subit; la troisième se déduit avec quelque incertitude des diagrammes fournis par l'indicateur de Watt. Des corrections nombreuses et mal connues doivent affecter toutes les données brutes de l'expérience. M. Hirn a trouvé pour E les valeurs

$$310,\ 355,\ 408,\ 368,\ 453,\ 398,\ 606,\ 299,\ 387,$$

très discordantes entre elles, mais dont la moyenne brute, 398, ne diffère que de $\frac{1}{17}$ de la valeur trouvée par Joule. Les mêmes expériences ont fourni plus tard des nombres plus rapprochés entre eux et dont la moyenne s'approche davantage de 425. L'intérêt de ces mesures, c'est : 1° qu'elles correspondent à des opérations réversibles constituant un cycle fermé; 2° qu'elles ont été exécutées dans des conditions pratiques qui se trouvent effectivement réalisées dans les machines à vapeur industrielles.

D'autres méthodes, dans lesquelles interviennent, par exemple, des phénomènes électriques, réversibles ou non, seront indiquées en leur lieu. Elles ont fourni des résultats en parfait accord avec ceux qui précèdent.

([1]) Hirn, *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 20, et *Théorie mécanique de la chaleur*, 2e édit., 1re Partie.

Équivalent mécanique de la chaleur.

MÉTHODES.	OBSERVATEURS.	DATE.	RÉSULTAT
Compression de l'air.	Joule (1).	1845	443,8
Expansion de l'air	Id.	Id.	437,8
Expériences sur les machines à vapeur	Hirn (6).	1857 1860-1861	413,0 420-432
Expansion et contraction des métaux	Edlund (7).	1865	443,6 430,1 428,3
Frottement de l'eau dans les tubes	Joule (2).	1843	424,6
Id. dans un calorimètre	Joule (3).	1845	488,3
Id. id.	Joule (4).	1847	428,9
Id. id.	Joule (5).	1850	423,9
Frottement du mercure dans un calorimètre.	Id.	Id.	424,7
Id. de plaques de fer	Id.	Id.	425,2
Id. des métaux	Hirn (6).	1857	371,6
Id. id.	Favre (8).	1858	413,2
Id. id.	Hirn (6).	Id.	400-450
Forage des métaux	Id.	1858	425
Eau dans la *balance à frottement*	Id.	1860	432
Écoulement des liquides sous une forte pression	Id.	Id.	432
Écrouissage du plomb	Id.	Id.	425
Frottement des métaux	Puluj.	1876	426,6
Id. de l'eau dans un calorimètre	Joule.	1878	423,9
Id. id.	Rowland { 5° 36°	1880	429,8 425,8
Échauffement produit par les courants magnéto-électriques	Joule (2).	1843	460
Échauffement d'un disque entre les pôles d'un aimant	Violle (9).	1870	435,2 434,9 435,8 437,4
Chaleur développée dans un fil dont la résistance absolue est connue	Quintus Icilius (10), Weber (13).	1857	399,7
Id.	Lenz-Weber.	1859	396,4 478,2
Id.	Joule (12).	1867	429,5
Id.	H.-F. Weber.	1878	428,15
Diminution de la chaleur dégagée dans une pile quand le courant produit du travail	Joule (2).	1843	499
Id.	Favre (14).	1858	443
Chaleur produite par le courant électrique, équivalent électrochimique de l'eau = 0,009379, résistance absolue, force électromotrice de l'élément Daniell, chaleur développée par l'action du zinc sur le sulfate de cuivre	Weber, Bosscha, Favre et Silbermann.	1857	432,1
Chaleur développée dans la pile de Daniell Force électromotrice de l'élément Daniell	Joule. Bosscha (11).	1859	419,5

(1) JOULE, *Phil. Mag.*, 3e série, t. XXVI. — (2) *Ibid.*, t. XXIII. — (3) *Ibid.*, t. XXVI. — (4) *Ibid.*, t. XXVII. — (5) *Ibid.*, t. XXXI. — (6) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, 1re série, 3e édition. — (7) EDLUND, *Pogg. Ann.*, t. CXIV; 1865. — (8) FAVRE, *Comptes rendus*, 15 février 1858. — (9) VIOLLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 64. — (10) QUINTUS ICILIUS, *Pogg. Ann.*, t. CI, p. 69. — (11) BOSSCHA, *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, p. 162. — (12) *Report of the Committee of Electrical Standards*, p. 175; 1873. — (13) H.-F. WEBER, *Phil. Mag.*, 4e série, t. XXX. — (14) FAVRE, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 599.

Le Tableau ci-dessus résume les principales mesures effectuées jusqu'à ce jour [1] par les diverses méthodes. L'équivalent mécanique de la chaleur est exprimé dans le système français du kilogrammètre et de la grande calorie.

L'invariabilité de l'équivalent mécanique de la chaleur, résultant d'expériences si nombreuses et si variées, peut désormais être considérée comme un fait acquis. Il est légitime de l'ériger en principe, d'en chercher l'expression analytique la plus générale et d'en tirer des conséquences susceptibles d'être vérifiées par l'expérience. Tel sera l'objet du Chapitre suivant.

---

(1) D'après Rowland, *On the mechanical equivalent of heat;* Cambridge (U. S.), p. 141; 1880.

CHAPITRE II.

EXPRESSION GÉNÉRALE DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE. APPLICATION AUX GAZ.

Relation entre les coefficients de dilatation et de compressibilité. — Chaleur absorbée par une transformation élémentaire quelconque. — Relations entre les divers coefficients. — Représentation géométrique de l'état d'un corps. Travail extérieur. — Cycles fermés. — Expression générale du principe de l'équivalence. — Énergie interne.

Travail interne dans les gaz. Expériences de Joule et de Sir W. Thomson. — Gaz parfaits. — Calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur à l'aide des gaz parfaits. — Détermination directe de E à l'aide des gaz. — Relations des divers coefficients caractéristiques des gaz parfaits. — Chaleurs spécifiques des gaz parfaits. — Énergie interne des gaz parfaits.

Équation complétée du travail. — Théorie mécanique de la chaleur. — Dimensions de la quantité de chaleur. Unité mécanique de chaleur.

RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS DE DILATATION ET DE COMPRESSIBILITÉ. — Le volume d'un corps diminue en général quand on le comprime ou qu'on le refroidit, et augmente quand on l'échauffe ou qu'on diminue la pression qu'il supporte. En d'autres termes, quand un corps est soumis sur toute sa surface à une pression uniforme p, on peut considérer son volume v comme une fonction de deux variables indépendantes, sa température t et la pression p.

Soit

$$(1) \qquad F(p, v, t) = 0$$

la relation qui lie p, v et t. Quand deux de ces quantités sont données, la troisième est déterminée par la relation (1), c'est-à-dire que l'état du corps est entièrement fixé.

En général, la relation (1) n'est pas connue; mais nous avons

appris à déterminer par l'expérience, sous les noms de *coefficients de dilatation et de compressibilité*, des quantités dont nous allons établir les relations avec la fonction F et ses dérivées partielles.

1° *Coefficient de dilatation sous pression constante.* — On tire de (1) par différentiation

$$(2) \qquad \frac{\partial F}{\partial p}\,dp + \frac{\partial F}{\partial v}\,dv + \frac{\partial F}{\partial t}\,dt = 0.$$

Supposons d'abord qu'on laisse la pression constante, c'est-à-dire que, dans l'équation (2), on fasse $dp = 0$. Elle se réduit à

$$(3) \qquad \frac{\partial F}{\partial v}\,dv + \frac{\partial F}{\partial t}\,dt = 0$$

et détermine l'accroissement de volume dv que prend, sous pression constante, un corps dont on élève la température d'une quantité dt.

Nous avons appelé *coefficient vrai de dilatation sous pression constante*, à la température t, la limite $\alpha = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt}$ vers laquelle tend l'augmentation de volume de l'unité de volume mesurée à zéro, quand l'élévation de température dt tend vers zéro. De l'équation (3) on tire la valeur de $\frac{dv}{dt}$, et l'on trouve, pour l'expression de α,

$$(4) \qquad \alpha = \frac{1}{v_0}\frac{\partial v}{\partial t} = -\frac{1}{v_0}\frac{\frac{\partial F}{dt}}{\frac{\partial F}{dv}}.$$

2° *Coefficient de dilatation à volume constant.* — Supposons, en second lieu, que l'on échauffe un corps à volume constant : il faut faire $dv = 0$ dans la relation (2)

$$(5) \qquad \frac{\partial F}{\partial p}\,dp + \frac{\partial F}{\partial t}\,dt = 0.$$

Le coefficient de dilatation vrai sous volume constant est,

par définition, $\beta = \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial t}$ et a pour expression, d'après l'équation (5),

$$\beta = -\frac{1}{p}\frac{\frac{\partial F}{\partial t}}{\frac{\partial F}{\partial p}}. \tag{6}$$

3° *Coefficient de compressibilité.* — Le coefficient de compressibilité vrai μ est, par définition, égal à $-\frac{1}{v_0}\frac{\partial v}{\partial p}$. Nous supposons, bien entendu, que la compression n'est suivie d'aucune élévation de température, c'est-à-dire que dans l'équation (2) nous faisons $dt = 0$,

$$\frac{\partial F}{\partial p}dp + \frac{\partial F}{\partial v}dv = 0; \tag{7}$$

on a donc

$$\mu = -\frac{1}{v_0}\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{1}{v_0}\frac{\frac{\partial F}{\partial p}}{\frac{\partial F}{\partial v}}. \tag{8}$$

Remarquons maintenant que les trois coefficients différentiels $\frac{\partial F}{\partial p}, \frac{\partial F}{\partial v}, \frac{\partial F}{\partial t}$ sont toujours liés par l'équation (2), c'est-à-dire que deux d'entre eux seulement sont arbitraires et déterminent entièrement le troisième. Les coefficients α, β, μ qui fixent les rapports de ces quantités prises deux à deux ne peuvent donc être indépendants. On a identiquement

$$\frac{\frac{\partial F}{dt}}{\frac{\partial F}{\partial v}} = \frac{\frac{\partial F}{\partial t}}{\frac{\partial F}{\partial p}}\frac{\frac{\partial F}{\partial p}}{\frac{\partial F}{\partial v}},$$

c'est-à-dire, d'après les équations (4), (6) et (8),

$$\alpha = p\beta\mu. \tag{9}$$

Ainsi, quand on connaît le coefficient de dilatation sous pres-

sion constante et le coefficient de compressibilité, la relation (9) fournit le coefficient de dilatation à volume constant. Ce dernier élément n'a été étudié expérimentalement que pour les gaz, et nous avons déjà vu (1er Fascicule, p. 112) que les résultats de cette étude directe concordent avec ceux que l'on pouvait prévoir d'après la connaissance de la loi de leur compressibilité. Malheureusement, le coefficient μ est très mal connu pour les solides et les liquides; leur coefficient α de dilatation sous pression constante est le seul élément sur lequel on soit bien fixé.

CHALEUR ABSORBÉE PAR UNE TRANSFORMATION ÉLÉMENTAIRE QUELCONQUE. — L'état d'un corps étant fixé par la relation (1)

$$F(p, v, t) = 0$$

et par les valeurs actuelles de deux des variables, il suffira d'assigner les variations dp et dt, par exemple, éprouvées par deux d'entre elles, pour que la variation dv de la troisième se trouve déterminée.

En éprouvant la transformation élémentaire dp, dt, dv, le corps absorbe une quantité de chaleur dQ, aussi déterminée.

Supposons d'abord qu'on prenne t et p pour variables indépendantes, et qu'on fasse $dp = 0$, c'est-à-dire que l'on échauffe 1gr d'un corps à pression constante; il faudra lui fournir une quantité de chaleur $C dt$, et C représente ce que nous avons appelé la *chaleur spécifique vraie sous pression constante*. De même, si l'on prend t et v pour variables indépendantes et si l'on fait $dv = 0$, c'est-à-dire que l'on échauffe le corps sous volume constant, il absorbe la quantité de chaleur $c dt$: nous désignons par c la *chaleur spécifique du corps sous volume constant*, qui n'a pu être mesurée que dans le cas des gaz.

Considérons encore le cas où, prenant t et p pour variables indépendantes, on pose $dt = 0$, c'est-à-dire où l'on fait varier le volume d'une quantité dv, à l'aide d'une variation de pression dp, en présence d'une source de chaleur à température fixe t. Par exemple, nous comprimons de l'air dans un briquet, l'appareil étant plongé dans la glace fondante. Nous savons que l'air s'échauffe par la compression; mais ici la température ne

peut varier, et la chaleur dégagée hdp est employée à faire fondre un certain poids de glace. Nous pourrions donner à h le nom de *chaleur latente de compression à température constante :* ce coefficient joue un rôle analogue à C et c. En faisant toutes les hypothèses possibles sur le choix des variables indépendantes, et supposant nulle la variation de l'une des deux, on définirait ainsi tout autant de coefficients thermiques nouveaux. Dans le cas le plus général on assignera à deux des variables, considérées comme indépendantes, des accroissements déterminés, et la quantité de chaleur dQ absorbée sera elle-même une fonction de ces deux variables indépendantes.

1° *On prend t et p pour variables indépendantes.* — La quantité dQ est, d'après les principes du Calcul infinitésimal, la somme de la quantité Cdt, qui serait absorbée si t variait seul, et de la quantité analogue hdp qui serait absorbée à température constante, par suite la variation de pression dp

$$dQ = C dt + h dp. \tag{10}$$

2° *On prend t et v pour variables indépendantes.* — Si l'on part du même état initial et que l'on choisisse les accroissements arbitraires dt et dv de façon que l'état final soit le même que dans le cas précédent, la même quantité de chaleur dQ sera absorbée, et l'on aura, en désignant par l un coefficient convenable,

$$dQ = c dt + l dv. \tag{11}$$

On appelle souvent l la *chaleur latente de dilatation à température constante.*

3° *On prend p et v pour variables indépendantes.* — On a de même

$$dQ = k dp + \lambda dv, \tag{12}$$

k et λ étant deux nouveaux coefficients qui n'ont pas reçu de nom particulier.

Les coefficients C, h, c, l, k et λ sont des fonctions bien déterminées des variables indépendantes; mais la nature de ces fonctions est inconnue *a priori*.

RELATIONS ENTRE LES DIVERS COEFFICIENTS. — La connaissance complète des deux coefficients de l'une des équations (10), (11) et (12), C et h par exemple, suffirait pour déterminer le phénomène calorifique qui accompagne le passage d'un corps de l'état caractérisé par les valeurs quelconques p_0, v_0, t_0 des variables à l'état p_1, v_1, t_1, aussi arbitraire. Comme on peut tout aussi bien employer à cette détermination c et l ou k et λ, il est évident que deux seulement de ces six coefficients sont indépendants. Il est aisé de trouver les relations qui existent entre eux.

On a, d'après (10) et (11),

$$dQ = C\,dt + h\,dp = c\,dt + l\,dv. \tag{13}$$

D'ailleurs, si l'on considère t et p comme variables indépendantes, il est évident que

$$l\,dv = l\frac{\partial v}{\partial t}dt + l\frac{\partial v}{\partial p}dp;$$

et, en identifiant, dans les deux membres de l'équation (13), les coefficients des deux variations dt et dp, on obtient les relations

$$\left\{\begin{aligned} C &= c + l\frac{\partial v}{\partial t}, \\ h &= l\frac{\partial v}{\partial p}. \end{aligned}\right. \tag{14}$$

On trouvera de même, d'après (11) et (12),

$$\left\{\begin{aligned} \lambda &= l + c\frac{\partial v}{\partial t}, \\ k &= c\frac{\partial t}{\partial p}. \end{aligned}\right. \tag{15}$$

Les équations (14) et (15) contiennent, outre les six coefficients thermiques C et h, c et l, k et λ, les quantités $\frac{\partial v}{\partial t}$, $\frac{\partial p}{\partial t}$, que l'on tirerait de l'équation (1),

$$F(p, v, t) = 0,$$

si celle-ci était connue, ce qui n'a pas lieu en général. Mais on

remarquera que ces quantités sont données par les équations (3) à (8) au moyen des coefficients de dilatation et de compressibilité, qui, dans certains cas, ont été mesurés expérimentalement. En portant dans (14) et (15) les valeurs des rapports $\frac{dv}{dt}$, $\frac{dp}{dt}$, on obtient définitivement

(16)
$$\left\{\begin{aligned} C &= c + l\alpha v_0, \\ h &= -lv_0\mu; \end{aligned}\right.$$

(17)
$$\left\{\begin{aligned} \lambda &= l + \frac{c}{\alpha v_0}, \\ k &= \frac{c}{\beta p}. \end{aligned}\right.$$

Ces équations pourront peut-être, par la suite, se prêter à un grand nombre de vérifications expérimentales. Malheureusement la chaleur spécifique sous pression constante C et le coefficient de dilatation α sous pression constante sont les seules quantités bien connues pour les solides et les liquides. L'étude calorifique de ces corps est donc bien peu avancée.

Il n'en est pas de même pour les gaz. Pour ceux-ci on a pu étudier par l'expérience la dilatation sous volume constant, et l'on connaît aussi la chaleur spécifique c. Les formules (9), (16) et (17) permettraient donc à la rigueur le calcul de tous les coefficients dont on peut avoir besoin.

REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE DE L'ÉTAT D'UN CORPS. — TRAVAIL EXTÉRIEUR. — Si l'on considère p, v, t comme des coordonnées courantes, l'équation

(1)
$$F(p, v, t) = 0$$

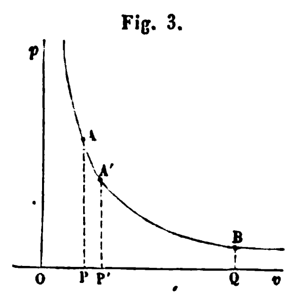
représente une surface dont chaque point a caractérise une manière d'être possible du corps. Chaque transformation subie par le corps est accompagnée d'un déplacement de ce *point figuratif* sur la surface représentée par l'équation (1).

Au lieu de considérer le point a lui-même, il est plus commode de définir l'état du corps par la position qu'occupe dans l'un des plans coordonnés, le plan Opv par exemple (*fig.* 3),

la projection A du point a. En d'autres termes, on se donne le volume v occupé par le gramme de la substance et la pression p à laquelle elle est extérieurement soumise : la température t est déterminée par l'équation (1).

Ce mode de représentation, indiqué pour la première fois par Clapeyron (¹), est particulièrement commode, en ce qu'il donne immédiatement la valeur du travail effectué par le corps à l'encontre de la pression extérieure, pendant une transformation quelconque qui amène le point figuratif de A en B.

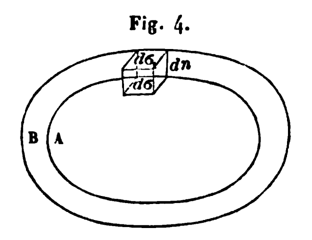
Fig. 3.



Considérons d'abord une transformation infiniment petite AA' et supposons, pour plus de simplicité, que le corps considéré, un gaz par exemple, occupe la cavité d'un cylindre de section 1 et de hauteur v, à parois infiniment résistantes et fermé à sa partie supérieure par un piston. Quand le volume subit l'accroissement dv, la dilatation ne pouvant s'effectuer dans le sens transversal, à cause de la résistance des parois, le piston remonte d'une hauteur égale à dv, et la pression p qu'il supporte est déplacée de la même quantité. Le travail extérieur, produit par la dilatation du corps, est donc $p\,dv$.

Il est facile d'établir que cette expression est générale. Soient, en effet, A et B (*fig.* 4) les surfaces infiniment voisines qui limitent les volumes v et $v + dv$. Prenons sur la surface A un élément $d\sigma$, et par tout son contour menons des normales à la surface jusqu'à la rencontre de la surface B. Ces normales circonscrivent un élément de volume $d^2 v$ de base $d\sigma$ et de hauteur dn. La pression supportée par l'élément $d\sigma$ est $p\,d\sigma$; le travail qu'il faut effectuer

Fig. 4.



(¹) Clapeyron, *Journal de l'École Polytechnique*, XIVᵉ Cahier (*Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*).

pour transporter $d\sigma$ en $d\sigma_1$ est

$$p\,d\sigma\,dn = p\,d^2v.$$

Or le travail total $d\mathfrak{T}$ est la somme des travaux partiels correspondant au transport de chacun des éléments de la surface A

$$d\mathfrak{T} = p\int d^2v = p\,dv.$$

Cela posé, revenons à la *fig.* 3; $p\,dv$ représente l'aire élémentaire AA'P'P. Quand le point figuratif éprouve un déplacement fini AB, le travail extérieur est

$$\mathfrak{T} = \int p\,dv = \text{aire ABPQ}. \tag{18}$$

Le travail extérieur est représenté par l'aire curviligne comprise entre les ordonnées extrêmes, l'axe des abscisses et la courbe décrite par le point figuratif. Ce travail est positif quand le volume augmente; il est négatif quand il diminue. Remarquons que, pour passer de A en B, le point figuratif peut décrire un nombre infini de trajectoires différentes, correspondant à autant de valeurs déterminées de l'aire curviligne et du travail extérieur. Analytiquement la différentielle

$$p\,dv = p\left(\frac{\partial v}{\partial p}dp + \frac{\partial v}{\partial t}dt\right)$$

est une fonction de deux variables indépendantes p et t, qui n'est pas une différentielle exacte. On ne peut exécuter l'intégration $\int p\,dv$ que quand on connaît une relation entre p et v, c'est-à-dire le chemin suivi dans la transformation.

Cycles fermés. — On dit qu'un corps parcourt un cycle fermé quand la courbe AMB décrite par le point figuratif est fermée (*fig.* 5). Lorsque le point figuratif a effectué une révolution entière et qu'il est revenu à son point de départ A, le corps a subi une série de transformations qui l'ont ramené à son état initial. Le principe de l'équivalence est applicable. Le travail produit est mesuré par l'aire AMBN, somme algébrique de l'aire positive PAMBQ, correspondant à la période de dilatation et de l'aire négative PANBQ, correspondant à la période de compression. Il suffit de savoir déterminer la chaleur totale

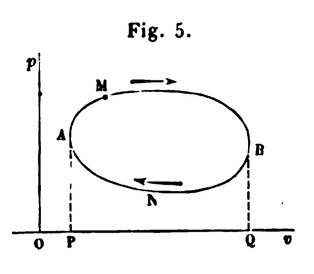
absorbée par la transformation, pour pouvoir calculer l'équivalent mécanique de la chaleur.

A une transformation élémentaire quelconque correspond une absorption de chaleur

$$(11) \qquad dQ = c\,dt + l\,dv,$$

qui dépend des deux variables indépendantes t et v; dQ n'est pas une différentielle exacte, car il n'y a *a priori* aucune relation entre les coefficients différentiels c et l. La quantité totale Q de chaleur absorbée par une transformation dépend donc du chemin suivi dans la transformation. Elle n'est pas la même pour le trajet AMB que pour le trajet ANB et par suite la quantité de chaleur absorbée pour le cycle fermé AMBN n'est pas nulle. Pour savoir la calculer, il faut connaître les valeurs générales de c et de l. Mais l'application du principe de l'équivalence fournira une relation entre les divers coefficients, et permettra ainsi de calculer l si l'on connaît c et inversement.

Fig. 5.

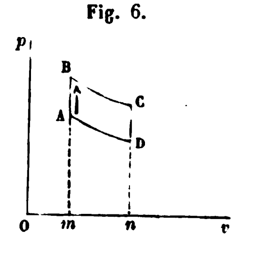


EXPRESSION GÉNÉRALE DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE. — Pour un corps quelconque, on a

$$(11) \qquad dQ = c\,dt + l\,dv.$$

Considérons un cycle infiniment petit ABCD parcouru par le point figuratif dans le sens de la flèche (*fig.* 6); AB et CD sont des parallèles à l'axe des volumes, BC et AD des lignes telles que la température se maintienne constante pendant la transformation qui leur correspond, c'est-à-dire des lignes isothermes.

Fig. 6.



De A en B, le corps s'échauffe de dt à volume constant; il absorbe une quantité de chaleur

$$c\,dt.$$

De B en C, il se détend à température constante ($dt = 0$) et

absorbe

$$l dv.$$

De C en D, il se refroidit de la même quantité dt et restitue une quantité de chaleur

$$\left(c + \frac{\partial c}{\partial v} dv\right) dt.$$

De D en A, il se comprime à température constante et restitue

$$\left(l - \frac{\partial l}{\partial t} dt\right) dv.$$

La quantité totale de chaleur absorbée est donc

$$\left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v}\right) dt\, dv.$$

D'autre part, le travail produit est représenté par l'aire du parallélogramme ABCD,

$$\text{aire ABCD} = \overline{\text{AB}}.\overline{mn} = \frac{\partial p}{\partial t} dt.dv.$$

En appliquant le principe de l'équivalence, on a

(19) $$\text{E}\left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Cette relation est générale : elle s'applique à un corps quelconque.

Remarquons que, si dQ était une différentielle exacte des deux variables t et v, on devrait avoir

$$\frac{\partial l}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial v};$$

E et $\frac{\partial p}{\partial t}$ étant des quantités différentes de o, l'équation (20) exprime donc que dQ n'est pas une différentielle exacte. La quantité Q de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse du corps, pour passer d'un état caractérisé par le volume v_1 et la pression p_1 à un autre caractérisé par v_2 et p_2, n'est donc déterminée qu'autant qu'on connaît la voie suivie pour opérer la

transformation. C'est ce que nous avions déjà eu l'occasion de remarquer antérieurement.

Énergie interne. — On peut exprimer le principe de l'équivalence de la manière suivante :

Quand un corps subit une série de transformations constituant un cycle fermé, il y a un rapport constant E *entre la valeur numérique* $\mathfrak{T}$ *du travail produit et celle* Q *de la chaleur absorbée. Ce rapport est indépendant de la nature du corps que l'on emploie, des modifications qu'il subit, et du sens dans lequel s'accomplit la transformation.*

$$\mathfrak{T} = EQ,$$

$$EQ - \mathfrak{T} = 0. \tag{20}$$

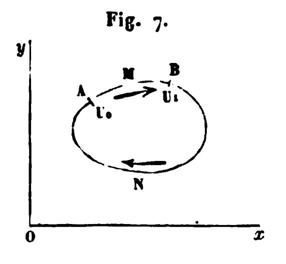
Cette équation (20) cesse d'être exacte si le cycle de transformations n'est pas fermé. Par exemple, un gaz que l'on échauffe sous volume constant absorbe de la chaleur sans produire aucun travail extérieur. D'une manière générale on peut poser

$$U = EQ - \mathfrak{T}. \tag{21}$$

U est une fonction qui s'annule pour un cycle fermé. On la désigne sous le nom d'*énergie interne* ou d'*énergie potentielle*.

Considérons un cycle fermé quelconque et soit $U_1 - U_0$ l'accroissement de l'énergie interne du point A au point B du cycle (*fig.* 7), parcouru dans le sens AMB de la flèche ; si le point figuratif continue à parcourir le cycle dans le même sens, de B en N et en A, l'énergie interne a subi une variation totale nulle. La variation de l'énergie interne de A en B est donc la même le long de AMB ou de ANB ; elle ne dépend pas des valeurs intermédiaires des variables, mais seulement de leurs valeurs limites. U est donc une fonction des variables indépendantes

Fig. 7.



choisies; son accroissement infiniment petit dU est une différentielle exacte.

Si l'on sait exprimer $\mathfrak{G}$ et Q au moyen des variables x et y, on aura d'une manière générale

$$(22) \qquad \begin{cases} dQ = A\,dx + B\,dy, \\ d\mathfrak{G} = A'\,dx + B'\,dy, \end{cases}$$

A, B, A', B' étant des fonctions des variables.

$$(23) \qquad dU = E\,dQ - d\mathfrak{G} = (EA - A')\,dx + (EB - B')\,dy.$$

Mais la condition pour que dU soit une différentielle exacte, c'est que l'on ait

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial x}$$

ou

$$(24) \qquad \frac{\partial(EA - A')}{\partial y} = \frac{\partial(EB - B')}{\partial x}.$$

L'équation (24) exprime que dU est une différentielle exacte, par suite que la variation totale de U est nulle pour un cycle fermé, ou enfin que, pour un tel cycle,

$$\mathfrak{G} - EQ = 0.$$

Elle exprime donc le principe de l'équivalence et fournira immédiatement la relation qu'on en peut déduire entre les divers coefficients. Cette manière d'appliquer le principe de l'équivalence est due à M. Lippmann.

Prenons pour variables la température t et le volume v. On a, pour un corps quelconque,

$$(11) \qquad dQ = c\,dt + l\,dv,$$

$$(18) \qquad d\mathfrak{G} = p\,dv.$$

L'équation (24) devient

$$E\left(\frac{\partial c}{\partial v} - \frac{\partial l}{\partial t}\right) = -\frac{\partial p}{\partial t}.$$

Nous avons déjà démontré cette relation [équation (19), p. 30**] par un autre procédé.

La variation élémentaire de l'énergie interne est, pour un corps quelconque,

$$(25) \qquad dU = E c dt + (E l - p) dv.$$

Elle se compose: 1° du travail équivalent à la chaleur cdt employée à échauffer le corps sous volume constant; 2° d'une autre quantité de travail employée à produire la dilatation, déduction faite du travail extérieur, et qu'on désigne sous le nom de *travail interne*.

TRAVAIL INTERNE DANS LES GAZ — EXPÉRIENCES DE JOULE ET DE SIR W. THOMSON. — La mesure directe du travail interne n'a été tentée que dans le cas des gaz. Joule prit deux réservoirs H et H′ (*fig.* 8) communiquant entre eux par un canal muni

Fig. 8.

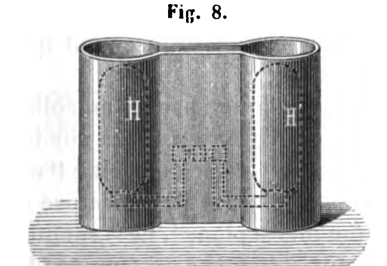
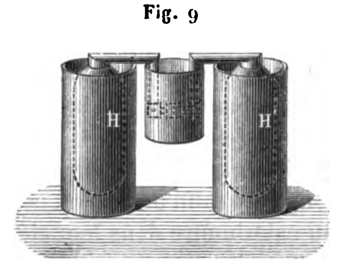


Fig. 9



d'un robinet. Le réservoir H était plein d'air comprimé d'avance à 12^{atm}, le réservoir H′ vide d'air.

Les deux vases étaient placés au sein d'un calorimètre disposé de façon à ne contenir qu'une très petite quantité d'eau, et à rendre ainsi sensibles de très légères variations de température. Quand on ouvre le robinet, le gaz augmente brusquement de volume, mais sans réaliser aucun travail extérieur. Joule n'a pu constater aucune variation de la température de l'eau du calorimètre.

Joule a fait une nouvelle expérience qui permet d'analyser de plus près ce qui se passe dans la précédente. Il a plongé (*fig.* 9) le réservoir H dans un premier calorimètre, le réservoir H′ dans un second, et constaté que, quand l'air

de H se précipite dans H′, le vase H se refroidit et emprunte au calorimètre correspondant une certaine quantité de chaleur, qui est entièrement restituée au calorimètre dans lequel est plongé le vase H. Remarquons, en effet, que l'air sorti de H arrive dans le vase H′ animé d'une certaine vitesse, et vient en heurter les parois : il y a du travail produit, et par conséquent de la chaleur absorbée dans le vase H, du travail détruit et de la chaleur régénérée dans H′. Ces quantités de travail sont égales; il en est de même des quantités de chaleur équivalentes. Quand les deux vases sont placés dans un même calorimètre, la somme des travaux effectués par le gaz est nulle, et la somme des effets calorifiques inverses l'est aussi.

Sir W. Thomson ([1]) a cherché, par une méthode différente, à mesurer, avec plus de précision que ne l'avait fait Joule, le dégagement ou l'absorption de chaleur qui accompagne le changement de volume d'un gaz sans travail extérieur, afin de s'assurer si le phénomène calorifique est rigoureusement nul ou seulement très petit.

La méthode qu'il a indiquée a été appliquée par lui en collaboration avec Joule ([2]), de la manière suivante : le gaz sur lequel on expérimente traverse sous une pression constante P un long serpentin de cuivre, et prend exactement la température t_1 du calorimètre dans lequel le serpentin est plongé. Ce serpentin se termine par un cylindre de buis fermé par un tampon de coton *bb* (*fig.* 10), à travers lequel le gaz s'écoule sans vitesse dans l'atmosphère. Ce tampon est protégé contre tout réchauffement par un cylindre de buis concentrique *d*, rempli aussi de coton. Un thermomètre placé immédiatement au delà du tampon donne la température t_2 du gaz qui s'écoule.

Dans cette expérience, le gaz passe de la pression P à la pression atmosphérique H, sans acquérir de force vive sensible et sans exécuter aucun travail extérieur.

En effet, considérons une masse de gaz limitée primitivement

([1]) W. Thomson, *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, t. XX, p. 289; analysé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIV, p. 504; 1862.

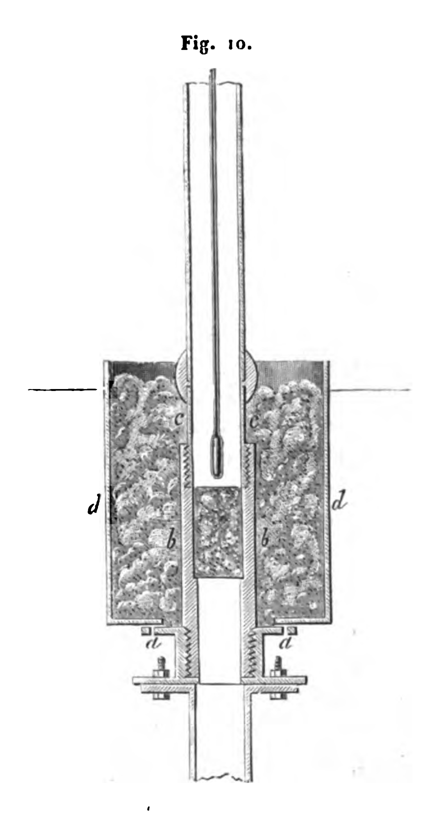
([2]) *Philosophical Transactions*, t. CXLIV, p. 321; et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 244; 1861.

en **ABCD**, qui par l'effet de l'écoulement se trouve transportée en **EFGH** (*fig.* 11). A température constante, on a entre les volumes **AEBF** $= v_1$, **CDGH** $= v_2$ la relation

$$Pv_1 = Hv_2.$$

Cette relation, qui exprime la loi de Mariotte, nous apprend aussi que le travail moteur Pv_1, fourni par la pompe qui refoule

Fig. 10.

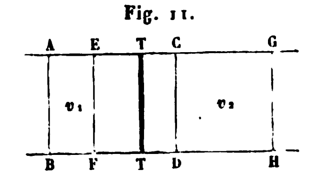


le gaz, est à chaque instant égal au travail Hv_2, exécuté à l'encontre de la pression atmosphérique. Le travail extérieur Hv_2 n'est donc point exécuté par le gaz *aux dépens de sa propre chaleur;* il est exclusivement fourni par la pompe motrice, et, si le travail interne correspondant à la dilatation du gaz est nul,

la température doit rester invariable, de part et d'autre du tampon T. Si, au contraire, le travail interne est positif, le gaz doit se refroidir.

L'expérience a établi qu'il en est ainsi : on a observé un refroidissement du gaz, sensiblement proportionnel à la différence de pression P — H sous laquelle avait lieu l'écoulement. Cet abaissement de température est, pour l'air, de 0°,262 par atmosphère environ; mais il est bien plus grand pour les gaz aisément liquéfiables. Ainsi, pour l'acide carbonique à 20°, il est de 1°,151 par atmosphère.

Fig. 11.



Le refroidissement et, par suite, la grandeur du travail interne sont d'autant plus faibles que la température est plus élevée. Ainsi, pour l'acide carbonique à 91°,5, le refroidissement n'est plus que de 0°,703 par atmosphère.

A la température ordinaire (20°) le travail interne n'est pour l'acide carbonique que la 125e partie du travail externe $\int p\,dv$; pour l'air cette fraction se réduit à $\frac{1}{500}$, et pour l'hydrogène à $\frac{1}{1250}$. L'erreur que l'on commettra en considérant le travail interne comme nul est donc du même ordre de grandeur que celle que l'on commet en admettant que les gaz obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Dans les conditions ordinaires, elle est absolument négligeable.

Gaz parfaits. — Un gaz parfait est une substance idéale caractérisée par les conditions suivantes :

1° Elle obéit rigoureusement à la loi de Mariotte à toutes les températures; comme de plus on peut supposer que la température t est définie par la dilatation sous volume constant du gaz dont il s'agit, on voit sans peine que l'équation

$$F(p, v, t) = 0 \tag{1}$$

se réduit, pour un tel gaz, à la forme très simple

$$\frac{pv}{1+\dfrac{t}{273}} = p_0 v_0. \tag{1 bis}$$

2° Le travail interne est rigoureusement nul.

Aucun gaz connu ne réalise ces conditions d'une manière absolue; mais les gaz anciennement réputés permanents, l'hydrogène en particulier, s'approchent d'autant plus de la condition de gaz parfaits que leur pression est moindre et leur température plus haute. Il y a donc un intérêt réel à appliquer aux gaz parfaits les principes de la Théorie mécanique de la chaleur. Les relations que l'on obtiendra seront approximativement applicables aux gaz réels, au même titre que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac et que la loi relative au travail interne.

CALCUL DE L'ÉQUIVALENT MÉCANIQUE DE LA CHALEUR A L'AIDE DES GAZ. — Prenons une masse d'un gaz parfait égale à l'unité, occupant le volume v sous la pression p : échauffons-la d'abord sous volume constant, d'une quantité dt, à l'aide d'une quantité de chaleur $c\,dt$; puis laissons le gaz se détendre dans le vide au volume qu'il occuperait sous la pression p à la température $t+dt$, ce qui, d'après la définition des gaz parfaits, n'absorbe aucune nouvelle quantité de chaleur; enfin refroidissons le gaz de dt sous la pression constante p : il restitue une quantité de chaleur $C\,dt$; mais en même temps il exécute un travail extérieur négatif égal $-p\dfrac{\partial v}{\partial t}dt$. Le gaz étant revenu à son état primitif, par ce cycle d'opérations, il y a équivalence entre la chaleur absorbée et le travail produit

$$E(C-c)\,dt = p\frac{\partial v}{\partial t}dt.$$

On a d'ailleurs

$$\text{(1 \textit{bis})} \qquad \frac{pv}{1+\dfrac{t}{273}} = p_0 v_0,$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{p_0 v_0}{273 p},$$

$$\text{(26)} \qquad E = \frac{p}{C-c}\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{273 p_0 v_0}{C-c}.$$

Cette formule permet de calculer approximativement l'équivalent mécanique de la chaleur, au moyen des valeurs de v_0,

C et c, relatives à tout gaz réel assimilable à un gaz parfait ([1]).

Il faut d'ailleurs remarquer que la chaleur spécifique c n'est connue que par l'intermédiaire du rapport $\frac{C}{c}$, dont l'évaluation comporte une erreur relative assez considérable. Par suite, la valeur de E, calculée à l'aide de la formule (21), est loin de pouvoir inspirer le même degré de confiance que celle qui se déduit des expériences de Joule sur le frottement.

Pour l'air, par exemple, on a, dans le système du kilogrammètre et de la grande calorie,

$$p_0 = 10333^{\text{kg}},$$

pression sur un mètre carré;

$$v_0 = \frac{1}{1,293},$$

volume du kilogramme de gaz en mètres cubes;

$$C = 0,23741.$$

Quant à $\frac{C}{c}$, sa valeur mesurée, soit par la méthode de Clément et Desormes, soit à l'aide de la vitesse du son dans l'air ([2]), est assez mal déterminée. Tandis que Regnault a obtenu par la deuxième méthode la valeur

$$\frac{C}{c} = 1,3945,$$

Massòn a trouvé par la seconde

$$\frac{C}{c} = 1,415.$$

Suivant que l'on adoptera l'un ou l'autre de ces nombres extrêmes, on aura

$$C - c = 0,06677, \quad E = 438,41 \text{ (Regnault)},$$
$$C - c = 0,06924, \quad E = 422,77 \text{ (Masson)}.$$

([1]) C'est Mayer, médecin à Heilbronn, qui a indiqué le premier, en 1842 ce mode de calcul de E. [*Remarques sur les forces de la nature inanimée* (*Annales de Liebig*, t. XLII).]

([2]) *Voir* cette détermination au Chapitre de la *Vitesse du son*, t. III, 1er Fascicule.

Les nombres ainsi trouvés diffèrent l'un de l'autre de plus de $\frac{1}{20}$ de leur valeur : ils comprennent entre eux le nombre trouvé par Joule, à l'aide des expériences de frottement.

Les autres gaz fournissent des valeurs de E sensiblement égales aux précédentes, et offrant le même degré d'incertitude. Nous ne nous arrêterons pas à les calculer.

DÉTERMINATION DIRECTE DE E A L'AIDE DES GAZ. — Au lieu de calculer E à l'aide de la formule précédente, on peut aussi soumettre un gaz à une série de transformations constituant un cycle fermé et mesurer, d'une part, la chaleur fournie au gaz, de l'autre le travail produit. Joule a exécuté des mesures de cette espèce dans deux cas différents.

1° *Cas de la compression.* — Considérons un gaz dont la pression initiale est p_1, et que l'on comprime *à température constante* jusqu'à lui donner la pression finale p_2. Dans ces conditions on exerce de l'extérieur un travail positif; le gaz s'échauffe et il y a équivalence entre le travail $\mathfrak{T}$ dépensé et la chaleur Q produite; car, si on laisse le gaz se détendre dans le vide jusqu'à reprendre son volume primitif, le cycle des opérations se trouvera fermé, et cette détente, non accompagnée de travail extérieur, n'entraîne ni perte ni gain de chaleur appréciable, puisque le travail intérieur est sensiblement nul. Il suffit donc de mesurer $\mathfrak{T}$ et Q.

Au lieu de mesurer $\mathfrak{T}$ directement, on peut remarquer que

$$\mathfrak{T} = -\int_{v_1}^{v_2} p\,dv;$$

mais, puisque la compression a lieu à température constante,

$$p\,dv + v\,dp = 0,$$

$$pv = p_1 v_1,$$

$$\mathfrak{T} = -\int_{v_1}^{v_2} p\,dv = \int_{p_1}^{p_2} v\,dp = p_1 v_1 \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = p_1 v_1 \,\mathrm{L}\frac{p_2}{p_1}.$$

Il suffira, d'après cette équation, de mesurer le volume initial v_1 de la masse de gaz employée, et les pressions p_1 et p_2.

Voici comment Joule ([1]) a opéré : L'air était refoulé par une pompe mue à la main dans un réservoir plongé, ainsi que la pompe elle-même, dans un calorimètre plein d'eau. Avant d'arriver dans le corps de pompe, le gaz traversait un serpentin entouré d'eau et prenait une température égale à la température initiale du calorimètre.

La quantité de chaleur recueillie dans le calorimètre se compose : 1° de celle qui est dégagée par la compression du gaz ; 2° de celle qui est engendrée par le frottement du piston contre la paroi du corps de pompe. Pour obtenir la valeur de cette dernière quantité de chaleur, Joule faisait une deuxième expérience dans laquelle il faisait mouvoir la pompe à vide, pendant un temps égal à la durée de l'expérience, et en donnant un même nombre de coups de piston. La quantité ainsi déterminée devait être retranchée de la chaleur dégagée totale ; mais cette correction est incertaine, et son influence a pu notablement modifier les résultats.

La pression initiale p_1 est celle de l'atmosphère ; on mesure directement v_1 en ouvrant le réservoir R, après l'expérience, au-dessous d'une cloche dressée sur la cuve à eau, et l'on déduit la pression finale p_2 de la relation

$$p_2 v_2 = p_1 v_1$$

Enfin on détermine par un jaugeage le volume v_2 du réservoir.

Pour $p_2 = 21^{\text{atm}},5$, Joule a trouvé

$$E = 452,5$$

et, pour $p_2 = 10^{\text{atm}},5$,

$$E = 437,2.$$

2° *Cas de l'expansion.* — Une masse de gaz comprimée d'avance dans un réservoir s'écoule sans vitesse dans l'atmosphère. Cette expérience diffère de celle de Joule et Thomson (p. 34) en ce qu'aucun travail moteur n'est fourni de l'extérieur. Le gaz passant du volume v_2 qu'il avait sous la pression p_2 au volume v_1 qu'il a sous la pression p_1 de l'atmosphère, exécute un travail extérieur $\mathfrak{T}$

$$\mathfrak{T} = p_1 (v_1 - v_2).$$

([1]) Joule, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVI, p. 369.

Il emprunte au calorimètre une quantité Q de chaleur nécessairement équivalente; car, si le gaz s'était écoulé dans le vide, il serait arrivé du même état initial au même état final sans absorber de chaleur, et ces deux expériences ne diffèrent que par l'absorption de la chaleur Q et la production du travail $\mathfrak{T}$.

Le réservoir R qui avait servi dans les expériences de compression était placé dans un calorimètre. Un robinet analogue à celui de Regnault livrait passage au gaz comprimé d'avance et permettait de ralentir sa vitesse, de manière qu'il arrivât à l'extérieur sans vitesse sensible, à travers un long serpentin immergé dans le calorimètre. Le gaz s'échappait donc au dehors à une température égale à sa température initiale et empruntait au calorimètre la chaleur Q.

Il est à remarquer que le travail $\mathfrak{T}$, produit dans cette expérience, est inférieur au travail

$$p_1 v_1 \, \mathrm{L}\frac{p_2}{p_1}$$

de la compression. En effet, si le gaz se détendait librement, il absorberait une quantité de chaleur égale à sa chaleur de compression ; mais alors il abandonnerait le calorimètre animé d'une certaine vitesse, possédant une force vive qui dans le cas actuel a été détruite par le frottement du robinet et s'est transformée en chaleur. La chaleur enlevée au calorimètre est donc inférieure à la chaleur de compression.

En faisant arriver le gaz soit dans l'amosphère, soit dans un deuxième réservoir où la pression était constante et supérieure à celle de l'atmosphère, M. Joule a obtenu les nombres suivants :

p_2.	p_1.	E.
atm	atm	
21	1	450,9
10	1	447,6
23	14	417,9

Eu égard à la difficulté des expériences, l'accord de ces nombres avec la valeur de E, déduite des mesures précédentes, peut passer pour très satisfaisant.

RELATIONS DES DIVERS COEFFICIENTS RELATIFS AUX GAZ PARFAITS. — Les relations générales établies au commencement de ce

Chapitre peuvent être explicitées, dans le cas des gaz parfaits pour lesquels la relation

(1) $$F(p, v, t) = 0$$

se réduit à

(1 *bis*) $$\frac{pv}{1 + \frac{t}{273}} = p_0 v_0.$$

En différentiant cette dernière équation, on a

(2 *bis*) $$p\,dv + v\,dp = \frac{p_0 v_0}{273}\,dt.$$

L'équation (2 *bis*) fournit les rapports $\frac{\partial v}{\partial t}$, $\frac{\partial p}{\partial t}$, nécessaires pour calculer les coefficients α, β et μ. Ces derniers ont pour valeurs

(4 *bis* $$\alpha = \frac{1}{273}\frac{p_0}{p},$$

(6 *bis*) $$\beta = \frac{1}{273}\frac{p_0 v_0}{pv} = \frac{1}{273 + t},$$

(8 *bis*) $$\mu = \frac{p_0}{p^2}\left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Pour $p = p_0$ et $t = 0$, ces valeurs deviennent (¹)

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273}, \quad \mu = \frac{1}{p}.$$

(¹) Il ne faut pas oublier que toutes nos équations se rapportent désormais à 1gr de gaz. Dans l'étude des dilatations, qui a été faite précédemment, nous rapportions les résultats à l'unité de volume et nous avions trouvé que, pour un gaz parfait, le coefficient de dilatation sous pression constante était indépendant de la pression et égal à $\frac{1}{273}$. Ce résultat n'est pas en contradiction avec l'équation (4 *bis*); en effet, quand la pression passe de p_0 à p, la masse de gaz contenue sous l'unité de volume augmente dans le rapport $\frac{p}{p_0}$, et, par suite, l'augmentation de volume produite sur l'unité de volume du gaz par une élévation de température de 1° demeure invariable.

Quant aux relations (14) et (15), elles se réduisent à

$$(14\ bis)\quad \begin{cases} C = c + \dfrac{l}{273}\dfrac{p_0 v_0}{p}, \\ h = -l\dfrac{p}{v}; \end{cases}$$

$$(15\ bis)\quad \begin{cases} \lambda = l + 273c\,\dfrac{p}{p_0 v_0}, \\ k = 273c\,\dfrac{v}{p_0 v_0}. \end{cases}$$

Comme nous supposons C et c connus, il est bon d'expliciter les valeurs des autres coefficients au moyen de ces deux-là. Les équations (14 *bis*) et (15 *bis*), résolues par rapport à l, h, λ et k, deviennent, en tenant compte de la valeur (26) de E,

$$(27)\quad \begin{cases} l = 273\,\dfrac{p}{p_0 v_0}(C - c) = \dfrac{1}{E}p, \\ h = -273\,\dfrac{v}{p_0 v_0}(C - c) = -\dfrac{1}{E}v, \\ \lambda = 273\,\dfrac{p}{p_0 v_0}C, \\ k = 273\,\dfrac{v_0}{p_0 v_0}c, \end{cases}$$

CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ PARFAITS. — **1.** La valeur de E

$$(26)\qquad E = \frac{273\,p_0 v_0}{C - c},$$

fournie par les gaz parfaits, ne contient en numérateur que des quantités constantes pour un même gaz. Il en est donc de même du dénominateur : la quantité $C - c$ est indépendante de la température et de la pression ou, ce qui revient au même, du volume de l'unité de masse de gaz :

$$(28)\qquad \frac{\partial(C - c)}{\partial t} = \frac{\partial(C - c)}{\partial p} = \frac{\partial(C - c)}{\partial v} = 0.$$

D'autre part, l'application du principe de l'équivalence nous

a fourni la relation générale

$$\text{(19)} \qquad E\left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial t},$$

applicable à tous les corps. On en tire

$$\frac{\partial c}{\partial v} = \frac{\partial l}{\partial t} - \frac{1}{E}\frac{\partial p}{\partial t};$$

mais, pour les gaz parfaits, on a (équation 27)

$$l = \frac{1}{E}p.$$

Il en résulte

$$\frac{\partial c}{\partial v} = 0;$$

et, puisque

$$\frac{\partial(C-c)}{\partial v} = 0,$$

d'après l'équation (28),

$$\text{(29)} \qquad \frac{\partial C}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial v} = 0.$$

Les deux chaleurs spécifiques d'un même gaz parfait sont indépendantes du volume de l'unité de masse et, par conséquent, de la pression à température constante. C'est la loi énoncée par Delaroche et Bérard, et vérifiée par Regnault, pour la chaleur spécifique C sous pression constante des gaz réels.

2. Pour des gaz parfaits différents, nous pouvons donner à p_0 une même valeur arbitraire, et alors v_0 varie en raison inverse de la densité et, par conséquent, du poids atomique e. La formule (26) établit alors que le produit

$$\text{(30)} \qquad (C-c)e = \text{const.},$$

quelles que soient la pression et la température.

A une même température, 0° par exemple, C et c sont indépendants de la pression, c'est-à-dire que chacune de ces quantités est une constante. Regnault a d'ailleurs démontré que le produit Ce a la même valeur pour tous les gaz permanents

(loi de Dulong et Petit) formés sans condensation. Il en est donc de même du produit *ce*. Ces deux produits sont des fonctions de la température qui ne peuvent différer entre elles que par une constante.

Énergie interne des gaz parfaits. — L'expression générale

$$dU = Ec\,dt + (El - p)\,dv$$

se simplifie pour un gaz parfait, puisque l'on a

$$(27) \qquad l = \frac{1}{E}p.$$

Elle se réduit à

$$(31) \qquad dU = Ec\,dt.$$

Dans les limites, relativement étroites, où l'on peut considérer *c* comme indépendant de la température, on obtient, par intégration

$$(32) \qquad U_1 - U_0 = Ec(t_1 - t_0);$$

mais cette dernière équation ne peut être considérée comme rigoureuse.

Équation complétée du travail. — Le principe de l'équivalence permet de compléter l'équation du travail. L'équation ordinaire

$$(33) \qquad \mathfrak{T} = \tfrac{1}{2}(F_1 - F_0)$$

ne subsiste qu'autant qu'il n'y a ni frottement, ni actions chimiques, ni transformation quelconque des corps qui forment la machine ou le système que l'on considère. Dans le cas contraire, une partie du travail moteur disparaît en produisant une quantité équivalente de chaleur EQ, une autre portion $\mathfrak{T}_2$ est consommée à produire la variation $U_1 - U_0$ de l'énergie interne du système ; cette dernière se compose elle-même de deux parties : l'une équivalente à la chaleur absorbée par l'échauffement sous volume constant, l'autre employée à produire la variation de volume ou plus généralement les transformations que le corps ou le système de corps peuvent

éprouver à température constante. D'ailleurs le travail $\mathfrak{T}$ transmis de l'extérieur est employé en partie à vaincre les pressions supportées par les corps constituant la machine. Le travail employé de ce chef est $\int p\,dv$. On peut donc écrire numériquement

$$(34)\qquad \mathfrak{T} = \int p\,dv + \tfrac{1}{2}(F_1 - F_0) + EQ + U_1 - U_0.$$

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR. — L'équation (34) a été établie par le secours de l'expérience seule. C'est jusqu'ici une équation purement numérique, qui relie entre elles deux sortes de quantités différentes, des travaux mécaniques et des quantités de chaleur.

Il est cependant naturel de penser que deux quantités comme la chaleur et le travail, qui s'équivalent à un coefficient numérique près, ne peuvent être essentiellement différentes ; et les conditions dans lesquelles s'opère la transformation du travail en chaleur prêtent à cette hypothèse une extrême vraisemblance.

En effet, le frottement transforme le travail mécanique en chaleur. On peut admettre qu'une surface qui en frotte une autre agit comme un archet sur une corde vibrante, c'est-à-dire de telle sorte que le mouvement d'ensemble dont elle est animée se transmet à chacune des molécules frottantes, qui se mettent alors à vibrer individuellement. Si cette idée est exacte, une partie seulement du travail total $\mathfrak{T}$ est dépensée à produire l'augmentation apparente de force vive des organes extérieurs : c'est celle que nous avons désignée par $\frac{1}{2}(F_1 - F_0)$; l'autre partie s'emploie :

1° A vaincre l'effort des pressions extérieures p, ce qui constitue une quantité de travail $\int p\,dv$.

2° A changer la situation relative des molécules, soit en les écartant ou les rapprochant ou en changeant leur orientation à l'encontre des forces moléculaires. La quantité de travail que les corps considérés deviennent capables d'effectuer une fois

(1) La somme $\frac{1}{2}F_1 + U_1$ de la force vive et de l'énergie potentielle prend souvent le nom d'*énergie totale*. On donne aussi quelquefois les noms d'*énergie potentielle* et *totale* à l'équivalent calorifique de ces quantités.

abandonnés à l'action de ces mêmes forces est équivalent au travail ainsi dépensé. Ce travail modifie donc l'*énergie potentielle* U du système de corps.

3° Enfin une dernière portion du travail total a été dépensée à augmenter la vitesse vibratoire initiale des molécules. Elle s'est transformée en une somme de forces vives $\frac{1}{2}(f_1 - f_0)$ qui n'est point extérieurement appréciable, et qui, dans cette nouvelle manière d'envisager les phénomènes, n'est rien autre chose que la chaleur développée par le frottement. On a donc en définitive

$$(35)\quad \mathfrak{T} = \int p\,dv + \tfrac{1}{2}(F_1 - F_0) + U_1 - U_0 + \tfrac{1}{2}(f_1 - f_0).$$

Cette équation (35) ne diffère de l'équation (34) à laquelle nous sommes arrivés par la voie de l'expérience que par le remplacement de EQ par $\frac{1}{2}(f_1 - f_0)$.

La *Théorie mécanique de la chaleur* consiste essentiellement à envisager la chaleur comme la force vive des mouvements moléculaires. Cette hypothèse ne s'impose pas à nous d'une manière nécessaire, mais elle a l'avantage de toutes les généralisations : elle fait rentrer les phénomènes calorifiques dans les lois plus simples des phénomènes mécaniques; elle satisfait l'esprit en diminuant le nombre des notions primordiales indépendantes dont se compose notre connaissance du monde matériel.

DIMENSIONS DE LA QUANTITÉ DE CHALEUR. — UNITÉ MÉCANIQUE DE CHALEUR. — Si la chaleur est une force vive, la quantité de chaleur cesse d'être indépendante des unités fondamentales de longueur, de temps et de masse. Ses *dimensions* sont les mêmes que celles d'un travail, et l'on a symboliquement

$$Q = ML^2T^{-2}.$$

L'unité mécanique de chaleur est celle qui équivaut à l'unité mécanique du travail, c'est-à-dire à l'erg. Et, puisque la calorie C.G.S. vaut J ergs, l'unité mécanique de chaleur vaut $\frac{1}{J}$ calories. M. Lippmann propose de donner à cette unité nouvelle

le nom de *thermie*. Son usage supprime dans les équations l'emploi du facteur qui représente l'équivalent mécanique de la chaleur, puisque ce facteur devient égal à 1.

La thermie est capable d'élever de 0° à 1° une masse d'eau de $\frac{1}{4{,}16.10^7}$ grammes.

CHAPITRE III.

PRINCIPE DE CARNOT.

Détente d'un gaz parfait à température et à chaleur constantes. — Écoulement d'un gaz parfait.
Lignes adiabatiques et isothermes. — Machines thermiques. — Cycles réversibles et non réversibles. — Cycle de Carnot. — Calcul du coefficient économique pour le cas d'un gaz parfait. — Principe de Carnot. — Postulatum de M. Clausius. — Démonstration qu'il a fournie du principe de Carnot. — Définition de la température au moyen du principe de Carnot. — Calcul des températures absolues à l'aide des températures ordinaires. — Extension du principe de Carnot à un cycle réversible quelconque. — Cycles non réversibles. — Coefficient économique. — Entropie. — Fonction caractéristique. — Propriété générale des lignes adiabatiques et des lignes isothermes. — Quantités nécessaires pour définir complètement un corps au point de vue mécanique.

Détente d'un gaz parfait a température et a chaleur constantes. — Quand un gaz parfait se détend à température constante, il obéit à la loi de Mariotte

$$pv = \text{const.}, \tag{1}$$

et la quantité de chaleur qu'il absorbe pour chaque transformation infiniment petite est équivalente au travail extérieur

$$dQ = \frac{1}{E} p\,dv.$$

Quand, au contraire, un gaz se détend sans variation de chaleur, sa température s'abaisse; car on doit avoir

$$dQ = c\,dt + \frac{1}{E} p\,dv = 0,$$

$$dt = -\frac{1}{cE} p\,dv.$$

Nous nous proposons de trouver quelle loi relie dans ce cas le volume et la pression du gaz. Pour la trouver, il suffit d'exprimer dQ en prenant le volume et la pression comme variables indépendantes.

D'après les équations (12) et (27) du Chapitre précédent, on a

$$dQ = k\,dp + \lambda\,dv = \frac{273}{p_0 v_0}(cv\,dp + Cp\,dv). \tag{2}$$

La condition $dQ = 0$ équivaut à

$$v\,dp + \frac{C}{c} p\,dv = 0$$

ou

$$\frac{dp}{p} + \frac{C}{c}\frac{dv}{v} = 0. \tag{3}$$

Le premier membre de l'équation (3) est la différentielle de $\mathrm{L}pv^{\frac{C}{c}}$. On a, en intégrant,

$$\mathrm{L}pv^{\frac{C}{c}} = \text{const.}$$

et, passant des logarithmes aux nombres,

$$pv^{\frac{C}{c}} = \text{const.}$$

Cette constante est déterminée par l'état initial; on a donc

$$pv^{\frac{C}{c}} = p_0 v_0^{\frac{C}{c}}. \tag{4}$$

L'équation (4), donnée pour la première fois par Laplace[1], exprime une loi analogue à la loi de Mariotte et nous sera désormais d'un grand usage.

Écoulement d'un gaz parfait. — Nous considérons un gaz parfait s'écoulant, par un orifice, d'un récipient où la pression

---

[1] LAPLACE, *Mécanique céleste*, t. V, p. 153 et suivantes.

Poisson, auquel certains auteurs attribuent cette formule, n'en a fourni qu'une démonstration inexacte (*Mécanique rationnelle*, t. II, p. 64, et XIVe Cahier du *Journal de l'École Polytechnique*).

est maintenue constante et égale à p_1, dans un autre récipient où la pression est aussi constante et égale à p_2. Les deux enceintes sont supposées imperméables à la chaleur, et l'on fait abstraction du frottement. Dans ces conditions le gaz se détend à *chaleur constante*, c'est-à-dire de telle sorte que l'équation (4) est toujours vérifiée, dans tous les états par lesquels passe le gaz au voisinage de l'orifice.

Supposons le régime uniforme de l'écoulement établi, et considérons une masse de gaz pesant 1gr et située assez loin en arrière de l'orifice pour être à la pression initiale p_1 : elle occupe un volume v_1 et sa température est t_1. Considérons de plus une masse égale de gaz en avant de l'orifice où elle possède la pression p_2, la température t_2 et le volume v_2. D'après la définition des gaz parfaits, on a entre les données initiale et finale une première relation

$$(5) \qquad \frac{p_1 v_1}{1+\frac{t_1}{273}} = \frac{p_2 v_2}{1+\frac{t_2}{273}}.$$

La condition de la détente à chaleur constante fournit une deuxième relation

$$(6) \qquad p_1 v_1^{\frac{C}{c}} = p_2 v_2^{\frac{C}{c}}.$$

Ces équations déterminent complètement le volume v_2 et la température t_2, quand l'état initial est connu et que l'on donne p_2.

Mais le gaz, chassé à travers l'orifice, acquiert une certaine vitesse de translation w qu'il faut aussi déterminer. A cet effet, nous emploierons l'équation généralisée du travail, en remarquant que, dans le cas actuel, la quantité de chaleur Q fournie de l'extérieur et le travail moteur $\mathfrak{E}$ sont nuls l'un et l'autre [équation (34), p. 46**]. L'équation qu'il faut employer est

$$(7) \qquad (U_2 - U_1) + \tfrac{1}{2}(F_2 - F_1) + \int p\, dv = 0.$$

Les trois termes du premier membre de cette équation restent à déterminer.

En premier lieu, la force vive initiale $\frac{1}{2}F_1$ du gaz est nulle.

et, puisqu'il possède à la fin la vitesse de translation w, 1^{gr} de gaz acquiert la force vive w^2, et l'on a $\frac{1}{2}F_2 = \frac{w^2}{2}$.

Quant à la variation de l'énergie intérieure, nous admettrons que la chaleur spécifique c ne varie pas sensiblement entre t_1 et t_2, ce qui est approximativement exact, quand ces deux températures sont peu différentes. Puisque le gaz s'est refroidi de t_1 à t_2, elle est égale [équation (32), p. 45**] à $U_2 - U_1 = cE(t_2 - t_1)$.

Il reste enfin à évaluer le travail extérieur $\int p\,dv$. A cet effet, considérons, à partir de l'orifice O d'écoulement, deux sections A et A' (*fig.* 12) au delà desquelles la pression peut être consi-

Fig. 12.

dérée comme invariable. Soient $AB = v_1$ et $A'B' = v_2$ les volumes occupés en arrière de A et en avant de A' par des masses de gaz de 1^{gr}. Au bout d'un temps suffisant la masse BA' se sera transportée en AB', et le travail des pressions extérieures aura pour expression

$$\int p\,dv = p_2 v_2 - p_1 v_1.$$

Puisque l'état de la portion commune AA' n'a pas changé, tel est le travail extérieur correspondant à l'écoulement de 1^{gr} de gaz.

Ce travail est susceptible d'une expression encore plus simple. Soient p_0 et v_0 la pression et le volume de 1^{gr} du gaz à zéro; on a, d'après l'équation (26) du Chapitre précédent,

$$p_2 v_2 = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) = \frac{C - c}{E}(273 + t_2);$$

et de même

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = \frac{C - c}{E}(t_2 - t_1).$$

Il ne reste plus qu'à effectuer les substitutions dans l'équation (7); on a définitivement

$$c(t_2 - t_1) + \frac{w^2}{2} + (C - c)(t_2 - t_1) = 0$$

ou

$$\frac{w^2}{2} = C(t_1 - t_2). \tag{8}$$

L'élimination de v_1 et v_2 entre les équations (5) et (6) donne, pour déterminer t_2,

$$\frac{1 + \dfrac{t_2}{273}}{1 + \dfrac{273}{t_1}} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{C}{c}-1}; \tag{9}$$

quand t_2 est connu, on détermine w par l'équation (8).

En supposant $t_1 = 30^\circ$, $p_1 = 1^{atm},5$, $p_2 = 1^{atm}$ et en exprimant ces pressions en unités C.G.S., on trouve $w = 258^m$ par seconde et $t_2 = -4^\circ$ [1].

Les formules qui précèdent sont applicables à l'expérience de MM. Thomson et Joule, décrite dans le Chapitre précédent. Si l'on substitue à l'orifice d'écoulement en mince paroi un tampon de coton, ou tout autre corps poreux, à travers lequel s'effectue la transition de la pression p_1 à la pression p_2, de telle sorte que le gaz ne puisse prendre qu'une vitesse d'écoulement insensible $w = 0$, on aura $t_2 = t_1$ [équation (8)] et, par suite,

$$p_2 v_2 = p_1 v_1.$$

C'est ainsi que les choses se passeront pour un gaz parfait : un thermomètre placé au delà du tampon poreux accusera une température identique à la température t_1 du gaz en arrière de l'orifice d'écoulement. Mais, si l'accroissement de volume est accompagné d'un travail interne appréciable (gaz réels), la température t_2 sera inférieure à t_1, ainsi que nous l'avons constaté.

Lignes adiabatiques. — Lignes isothermes. — Quand un corps se détend à chaleur constante, en conservant toujours une pression et une température égales à celles du milieu ambiant, le point figuratif de l'état du corps décrit une ligne connue

---

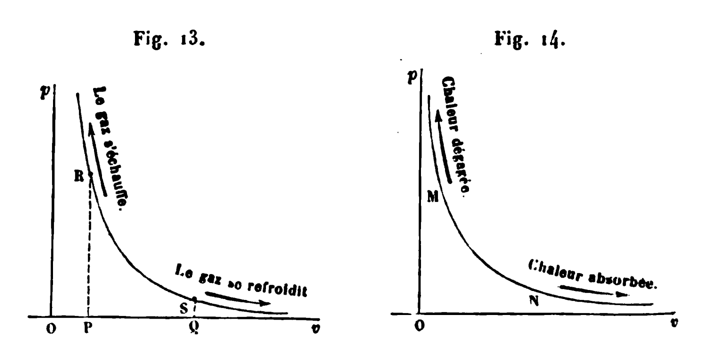
(1) *Voir* Briot, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris, Gauthier-Villars, p. 129; 1869.

sous le nom d'*adiabatique;* quand il se détend à température constante, le point figuratif décrit une ligne *isotherme.* La forme de ces lignes dépend de la nature du corps considéré. Dans le cas des gaz parfaits, elles ont pour équation

$$pv^{\frac{C}{c}} = p_0 v_0^{\frac{C}{c}} \text{ (adiabatique)}.$$
$$pv = p_0 v_0 \text{ (isotherme)}.$$

La première de ces équations représente une courbe de nature hyperbolique RS (*fig.* 13) qui se rapproche plus rapidement de l'axe des volumes que de l'axe des pressions. Quand le point figuratif de l'état du gaz se déplace sur cette courbe dans le sens RS des abscisses croissantes, le gaz exécute un travail extérieur positif et se refroidit; quand le point figuratif se déplace en sens contraire, le travail extérieur est négatif et le gaz s'échauffe.

Fig. 13. Fig. 14.

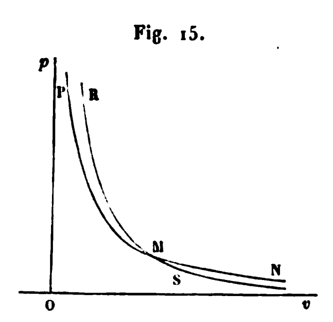


La deuxième équation représente une hyperbole équilatère (*fig.* 14). Quand le point figuratif se déplace sur la courbe isotherme dans le sens MN, c'est-à-dire quand le volume augmente, il y a de la chaleur absorbée; quand le volume diminue, il y a de la chaleur dégagée.

Par un point quelconque M (*fig.* 15) du plan pOv, passent toujours une ligne isotherme MN et une ligne adiabatique RS; car, à partir de l'état initial caractérisé par le point figuratif M, on peut toujours concevoir que le corps considéré éprouve une transformation, soit à température constante, soit à chaleur

constante. D'après les équations des deux sortes de lignes, on reconnaît sans peine que, dans le cas des gaz, toute ligne adiabatique est plus inclinée vers l'axe des v que la ligne isotherme passant au même point; on voit de même qu'une ligne

Fig. 15.



adiabatique donnée rencontre toutes les lignes isothermes, et inversement; mais que deux lignes isothermes ne peuvent se rencontrer entre elles, non plus que deux lignes adiabatiques.

MACHINES THERMIQUES. — Quand un corps se transforme de façon que sa pression et sa température demeurent toujours égales à celles du milieu ambiant, le travail extérieur produit est représenté en grandeur et en signe par $\int p\,dv$. La température, la pression et le volume varient d'une manière continue d'après la relation caractéristique

$$F(p, v, t) = 0,$$

et, pour chaque transformation infiniment petite, la quantité de chaleur $d\text{Q}$ absorbée est représentée par

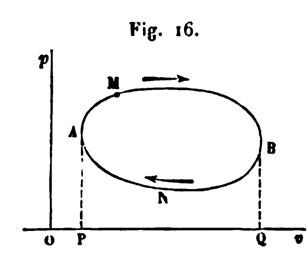
$$d\text{Q} = c\,dt + l\,dv.$$

Toute machine thermique doit satisfaire à cette condition qu'une masse déterminée du corps serve d'une manière continue et indéfinie à transformer la chaleur en travail. Cela n'est possible que si, à la suite d'une série convenable d'opérations, le corps revient à son volume, à sa pression et à sa température primitives, c'est-à-dire éprouve des transformations pério-

diques; le point figuratif de l'état du corps parcourt une ligne fermée AMBN (*fig.* 16) caractéristique du *cycle fermé* que l'on considère.

A une révolution entière MBAM, exécutée dans le sens de la flèche, correspond la production d'un travail extérieur égal à l'aire circonscrite par la courbe. Comme d'ailleurs la température initiale et la température finale ont une valeur identique, puisque l'on est revenu au même point M, la quantité totale de chaleur absorbée est transformée en travail externe, c'est-à-dire en travail utilisable.

Fig. 16.



Remarquons que, si l'on mène, à la courbe MBA, deux tangentes parallèles à l'axe des p, le cycle se trouve divisé par les points de tangence A et B en deux portions AMB, BNA, telles que dans la première le corps exécute un travail extérieur PAMBQ et dépense de la chaleur empruntée soit à lui-même, soit aux corps environnants qui peuvent lui en céder; tandis que dans la seconde il exécute un travail négatif BQPAN, en s'échauffant lui-même ou en cédant de la chaleur aux corps voisins; et, puisque le corps, parti de l'état M revient en M c'est-à-dire au même volume, à la même pression et à la même température, il faut en définitive qu'une quantité de chaleur équivalente au travail BQPAN ait été empruntée par lui à des *corps chauds* et cédée à des *corps froids*. Ce transport de chaleur, non employée à effectuer du travail, est un phénomène corrélatif de la transformation de la chaleur en travail, et l'accompagne nécessairement (¹).

On nomme *coefficient économique* d'un moteur thermique le rapport de la quantité de chaleur transformée à la quantité totale de chaleur empruntée, pendant la durée d'un cycle

(¹) C'est ce que Sadi Carnot a reconnu le premier. Il compare la chute de chaleur, dont une machine à feu est le siège, à la chute d'eau qui alimente une machine hydraulique; dans un cas comme dans l'autre, pas de chute, pas de travail (*Réflexions sur la puissance motrice du feu;* Paris, 1824).

complet, aux sources de chaleur qui alimentent la machine. La valeur du coefficient économique dépend évidemment de la nature du cycle parcouru.

Cycles réversibles et non réversibles. — On dit qu'un cycle est réversible quand on peut supposer indifféremment, et sans absurdité, que ce cycle est parcouru dans le sens direct ou dans le sens rétrograde. Il ne peut en être ainsi que si la température et la pression du corps sont à chaque instant, et à des infiniment petits près, identiques à celles du milieu ambiant :

1° Le corps doit toujours se trouver en relation avec des corps dont la température soit égale à la sienne; supposons en effet que, dans le cycle direct et pour un déplacement infiniment petit MM′ du point figuratif, le corps absorbe de la chaleur; il faut que la température t' du milieu ambiant soit supérieure à la sienne, $t' > t$. Si maintenant nous supposons le cycle parcouru en sens inverse, de M′ en M, le corps dégagera de la chaleur, ce qui exige que l'on ait $t' < t$. Quand on aura $t = t'$, les deux transformations pourront s'effectuer, l'une ou l'autre, en attribuant soit au corps, soit au milieu un excès de température infiniment petit.

2° La pression extérieure p' doit à chaque instant être égale, à un infiniment petit près à la pression p du corps (¹); car, si de M en M′ le corps augmente de volume, on a, dans le cas du cycle direct, $p > p'$ et, dans le cas du cycle inverse, $p < p'$. La valeur $p = p'$ est la seule qui satisfasse aux deux conditions imposées pour la réversibilité du cycle.

Une même courbe fermée de forme arbitraire représente un cycle réversible ou non suivant que les conditions $t = t'$, $p = p'$ sont ou ne sont pas réalisées. *Mais le travail extérieur* $\int p'dv$ *n'est représenté par l'aire* $\int p\,dv$ *embrassée par la courbe que si* $p = p'$ (²).

Pour qu'un cycle soit réversible, il faut encore qu'il ne com-

(¹) Nous entendons ici par pression du corps la pression p qui maintiendrait le corps en équilibre sous le volume v et la température t qu'il possède.

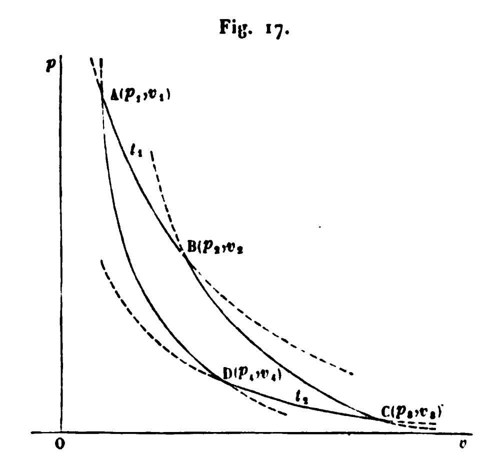
(²) Si p diffère de p', on a nécessairement $p > p'$ pendant que le corps se détend, $p' > p$ pendant qu'il se comprime. On en déduit aisément que l'aire $\int p\,dv$ est toujours plus grande que $\int p'\,dv$.

prenne aucune opération, telle qu'un frottement par exemple, qui ne serait susceptible que de dégager de la chaleur et jamais d'en absorber.

CYCLE DE CARNOT. — CALCUL DU COEFFICIENT ÉCONOMIQUE DANS LE CAS D'UN GAZ PARFAIT. — On nomme *cycle de Carnot* (¹) un cycle réversible formé de deux portions d'isothermes AB et DC, et de deux portions de lignes adiabatiques BC et AD.

Nous allons supposer que ce cycle est parcouru par un gaz parfait dans le sens ABCDA (*fig.* 17) et nous calculerons la valeur du coefficient économique.

Fig. 17.



1° De A en B le gaz est à la température fixe t_1; il travaille en empruntant de la chaleur à une source à t_1^0, par exemple à un bain liquide de masse très grande par rapport à celle du gaz. La chaleur absorbée Q_1 est, en désignant par $p_1 v_1$, $p_2 v_2$ les valeurs du volume et de la pression en A et en B,

$$Q_1 = \frac{1}{E}\int_{p_1}^{p_2} p\,dv.$$

(¹) SADI CARNOT, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*; Paris, 1824. Ce Mémoire a été réédité dans le tome Ier de la 2e série des *Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*.

Puisque la ligne AB est isotherme, on a d'ailleurs

$$pv = p_1 v_1 = p_2 v_2 = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_1}{273}\right);$$

par suite,

$$p\,dv = -v\,dp = -\frac{p_0 v_0}{p}\left(1 + \frac{t_1}{273}\right) dp,$$

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{E}\int_{p_1}^{p_2} p\,dv = \frac{1}{E} p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_1}{273}\right) \int_{p_2}^{p_1} \frac{dp}{p} \\ &= \frac{1}{E} p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_1}{273}\right) L\frac{p_1}{p_2}. \end{aligned} \right.$$

2° De B en C le gaz se détend sans variation de chaleur; et, puisque son volume augmente, il se refroidit de la température t_1, qu'il possédait en B, à la température t_2 correspondant à la ligne isotherme DC.

3° De C en D le gaz parcourt une ligne isotherme dans le sens des volumes décroissants; il abandonne aux corps environnants (par exemple un bain de très grande masse à température t_2) une certaine quantité de chaleur Q_2, que l'on calculera comme précédemment. Soient p_3, v_3, p_4, v_4 les pressions et les volumes correspondant aux points C et D; on aura

$$(10\ bis) \qquad Q_2 = \frac{1}{E} p_0 v_0 \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) L\frac{p_4}{p_3}.$$

4° Enfin de D en A le gaz est comprimé sans variation de chaleur, et par suite il se réchauffe de la température t_2 à la température initiale t_1.

On observera que les volumes et les pressions (p_1, v_1), (p_2, v_2), ... sont liés par les relations

$$p_1 v_1 = p_2 v_2,$$
$$p_2 v_2^{\frac{C}{c}} = p_3 v_3^{\frac{C}{c}},$$
$$p_3 v_3 = p_4 v_4,$$
$$p_4 v_4^{\frac{C}{c}} = p_1 v_1^{\frac{C}{c}},$$

exprimant que les quatre transformations ont été opérées, la

première et la troisième suivant la loi de Mariotte, la deuxième et la quatrième suivant la loi de Laplace.

De ces quatre équations on tire ([1])

$$(11) \qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}.$$

Le coefficient économique α est, par définition,

$$\alpha = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\left(1 + \frac{t_1}{273}\right) L \frac{p_1}{p_2} - \left(1 + \frac{t_2}{273}\right) L \frac{p_4}{p_3}}{\left(1 + \frac{t_1}{273}\right) L \frac{p_1}{p_2}}.$$

En appliquant la relation (11), il vient

$$\alpha = \frac{1}{273} \frac{t_1 - t_2}{1 + \frac{t_1}{273}}$$

ou, en posant $T = 273 + t$,

$$(12) \qquad \alpha = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Pour une machine à gaz, fonctionnant d'après un cycle de Carnot, le coefficient économique est proportionnel à la chute de température $t_1 - t_2 = T_1 - T_2$, *et en raison inverse de la température la plus haute du cycle* T_1, *comptée à partir de* 273° *au-dessous de* 0° C.

PRINCIPE DE CARNOT. — Un cycle de Carnot peut être décrit par un corps de nature quelconque.

Quand une machine thermique fonctionne suivant un cycle de Carnot, le coefficient économique propre à cette machine est égal au coefficient économique d'une machine à gaz, fonctionnant aussi suivant un cycle de Carnot, dans le même intervalle de température.

([1]) Il suffit de multiplier les quatre équations membre à membre, après avoir élevé la première et la troisième à la puissance $\frac{C}{c}$.

Ce principe, énoncé pour la première fois par Sadi Carnot ([1]), avait été démontré par lui *a priori* dans l'hypothèse de la matérialité du *calorique* aujourd'hui abandonnée. Mais il convient de remarquer que, dans son Mémoire, Carnot en fournit aussi un certain nombre de vérifications expérimentales ([2]). Il montre comment on peut calculer un coefficient économique, indépendamment du principe de l'équivalence qui lui était inconnu, et il utilise à cet effet les données très incorrectes que l'on possédait de son temps. Il compare d'abord les coefficients économiques α, α' d'un moteur à air et d'une machine à vapeur fonctionnant entre 1° et 0° et il trouve.

$$\frac{1}{\alpha} = 1,395, \quad \frac{1}{\alpha'} = 1,290,$$

valeurs qui ne diffèrent que de $\frac{1}{13}$; pour deux machines à vapeur d'eau et à vapeur d'alcool, fonctionnant entre 78°,7 et 77°,7, il trouve encore

$$\frac{1}{\alpha} = 1,212, \quad \frac{1}{\alpha'} = 1,230,$$

valeurs égales à $\frac{1}{50}$ près.

Des calculs analogues effectués par Sir W. Thomson à l'aide des nombres de Regnault ont fourni des vérifications beaucoup plus précises, mais sur lesquelles il est inutile d'insister, eu égard à la variété et à la multiplicité des confirmations *a posteriori* du principe de Carnot qui trouveront leur place ci-après. Nous pouvons donc admettre ce principe, indépendamment de toute vue théorique, comme un principe purement expérimental.

POSTULATUM DE M. CLAUSIUS. — DÉMONSTRATION QU'IL A FOURNIE DU PRINCIPE DE CARNOT. — M. Clausius ([3]) fait dépendre la dé-

---

([1]) SADI CARNOT, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à la développer;* Paris, 1824.

([2]) Voir *Journal de Physique*, 1re série, t. IX, p. 337.

([3]) CLAUSIUS, *Sur une nouvelle forme du second théorème principal de la Théorie mécanique de la chaleur* (*Annales de Poggendorff*, t. XCIII, traduit dans le *Journal de Liouville*, t. XX, 1855.)

monstration *a priori* du principe de Carnot du *postulatum* suivant, qu'il faut alors admettre comme un fait d'expérience ([1]) :

Il est impossible de transporter de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud, sans dépense extérieure de travail, ou sans qu'en même temps de la chaleur soit transportée d'un corps chaud sur un corps froid.

Sans rien préjuger sur la forme des lignes isothermes ou adiabatiques, qui nous est inconnue dans le cas général, nous appellerons toujours *cycle de Carnot* un cycle réversible compris entre deux lignes de transformation à température constante, et deux lignes de transformation à chaleur constante. Soient $\alpha = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ le coefficient économique d'une machine à gaz A fonctionnant suivant un cycle de Carnot, α' le coefficient d'une machine quelconque B fonctionnant suivant un cycle de Carnot et dans le même intervalle de température. Il faut démontrer que $\alpha = \alpha'$.

Accouplons ensemble les deux machines, disposées pour fonctionner en sens inverse, c'est-à-dire de telle sorte que, quand le point figuratif correspondant à l'une de ces machines parcourt le cycle dans le sens ABCD (*fig.* 17), le point figuratif de l'autre se meuve dans le sens DCBA, et réciproquement. L'une des machines transforme de la chaleur en travail et transporte, en outre, de la chaleur d'une source chaude sur une source froide; l'autre transforme du travail en chaleur, et dépose, sur la source chaude, de la chaleur empruntée en partie à la source froide. Pour une même machine le coefficient économique, c'est-à-dire le rapport de la chaleur transformée à la chaleur totale, demeure évidemment le même, qu'elle fonctionne en sens direct ou en sens inverse.

Quand la machine quelconque B fonctionne dans le sens direct, elle emprunte à la source à température t_1 une quantité totale de chaleur Q, fournit un travail mécanique α'EQ et restitue une quantité de chaleur $(1 - \alpha')$Q à la source froide à température t_2.

([1]) *Voir* dans la *Théorie mécanique de la chaleur*, de Verdet, t. Ier, p. 151, les discussions auxquelles a donné lieu l'introduction du principe de Clausius.

Quant à la machine A, elle reçoit cette quantité de chaleur $(1-\alpha')Q$, transforme en outre en chaleur une quantité de travail égale à $\alpha E \frac{1-\alpha'}{1-\alpha} Q$ et dépose le tout, c'est-à-dire une quantité de chaleur $\frac{1-\alpha'}{1-\alpha} Q$, sur la source à température t_1.

Un cycle complet d'opérations a été ainsi exécuté par le système des deux machines, et tous les corps qu'il comprend possèdent à la fin une énergie égale à celle qu'ils possédaient au début ; dans ces conditions, il est impossible, d'après l'énoncé de Clausius, qu'il soit passé de la chaleur de la source froide sur la source chaude : on a donc

$$Q \geq \frac{(1-\alpha')Q}{1-\alpha}$$

ou

$$\alpha' \geq \alpha.$$

Renversons maintenant le sens dans lequel fonctionnent les deux machines et répétons le raisonnement précédent, nous trouverons de même

$$\alpha \geq \alpha'.$$

Comme rien ne s'oppose au renversement, les deux conditions doivent être vérifiées simultanément et l'on a

$$\alpha = \alpha'.$$

DÉFINITION DE LA TEMPÉRATURE AU MOYEN DU PRINCIPE DE CARNOT. — Admettons que nous disposons d'un thermomètre qui nous permet de *repérer* des températures, et par conséquent de constater leur égalité ou leur inégalité. Nous venons de démontrer que le coefficient économique d'une machine thermique fonctionnant suivant un cycle de Carnot entre deux températures constantes t_1 et t_2 repérées est indépendant de la nature de l'agent de transformation. Cette démonstration, contenue tout entière dans le paragraphe précédent, ne suppose absolument rien sur l'échelle adoptée pour les températures. Nous sommes donc libres de faire à cet égard telle convention que nous voudrons, et, puisque le coefficient économique du

moteur thermique que nous considérons caractérise absolument l'intervalle de température dans lequel ce moteur fonctionne, nous pouvons définir cet intervalle par la relation

$$\alpha = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1}$$

ou plus simplement

$$(13) \qquad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2}.$$

L'intervalle de température de θ_1 à θ_2 est ainsi défini comme le rapport de deux nombres qui représentent des quantités de chaleur. L'un de ces nombres est arbitraire; mais, quand on lui a assigné une valeur, l'autre est entièrement déterminé.

On peut convenir que l'intervalle $\theta_1 - \theta_2$ correspondant aux températures de l'eau bouillante et de la glace fondante sera pris arbitrairement égal à 100°. Une expérience faite avec un moteur quelconque, par exemple un moteur à gaz fonctionnant entre ces deux températures, donnera la valeur du coefficient économique

$$(14) \qquad \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = \frac{100}{373}.$$

Il en résultera

$$(15) \qquad \theta_1 = 373, \quad \theta_2 = 273.$$

L'échelle de température ainsi fixée coïncide, dans ces limites, avec l'échelle centigrade définie à l'aide du thermomètre à air, à la seule condition de reporter l'origine des températures à 273° au-dessous de zéro.

L'échelle de température ainsi définie est l'*échelle absolue*. Les températures absolues θ coïncident avec les températures T données par le thermomètre à air, dans les limites où ce gaz peut être considéré comme un gaz parfait. Au voisinage du point critique, les formules qui nous ont servi à calculer le coefficient économique d'une machine à gaz n'ont plus de valeur, et les deux échelles cessent de coïncider. Malheureusement la réalisation rigoureuse d'un cycle de Carnot et la me-

sure des coefficients économiques présentent des difficultés expérimentales telles qu'on n'a pas essayé de mettre en pratique la mesure des températures fondée sur cette définition.

Un intervalle de température n'étant qu'un rapport, la température est indépendante des unités fondamentales C.G.S. Ses dimensions sont toutes nulles.

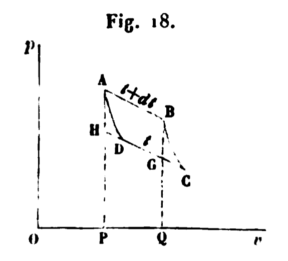
CALCUL DES TEMPÉRATURES ABSOLUES AU MOYEN DES TEMPÉRATURES ORDINAIRES. — On peut se proposer de transformer les indications t d'un thermomètre quelconque pour les rapporter à l'échelle absolue. On y parvient par la méthode suivante, indiquée par M. Lippmann ([1]).

Un corps quelconque obéit à une relation

$$F(p, v, t) = 0, \tag{16}$$

établie à l'aide d'un thermomètre donné, par exemple le thermomètre à mercure; t représente dans cette formule la température indiquée par le thermomètre, nullement la température absolue.

Fig. 18.



Considérons un cycle de Carnot infiniment petit ABCD (*fig.* 18) que nous supposerons parcouru par le corps. Le coefficient économique est, par la définition des températures absolues,

$$\alpha = \frac{d\Theta}{\Theta}; \tag{17}$$

il reste à l'évaluer en se servant des propriétés du corps considéré.

La quantité de chaleur $Q_1 - Q_2$ transformée en travail est représentée par l'aire ABCD du cycle. C'est un parallélogramme

([1]) LIPPMANN, *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 53 et 277; 1884.

équivalent au parallélogramme ABGH formé par les deux portions des isothermes AB, CD et des parallèles à l'axe des pressions. Ce dernier parallélogramme a pour aire $\overline{PQ} \times \overline{AH}$; mais $\overline{PQ} = dv$, $\overline{AH} = \frac{\partial p}{\partial t} dt$,

$$E(Q_1 - Q_2) = \frac{\partial p}{\partial t} dv\, dt. \tag{18}$$

Le coefficient différentiel $\frac{\partial p}{\partial t}$ se calcule d'après la formule (16).

D'autre part, la quantité de chaleur infiniment petite Q_1 absorbée le long de l'isotherme AB est donnée par la formule générale

$$dQ = c\, dt + l\, dv,$$

dont on aura déterminé les coefficients c et l par des mesures calorimétriques relatives au corps employé et à l'aide du même thermomètre qui a servi à établir la formule (16). Comme $dt = 0$, on a simplement

$$Q_1 = l\, dv, \tag{19}$$

et nous trouvons, pour deuxième expression du coefficient économique,

$$\alpha = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{1}{E} \frac{\frac{\partial p}{\partial t} dt}{l}. \tag{20}$$

Il ne reste plus qu'à identifier les deux valeurs de α, (17) et (20)

$$\frac{d\theta}{\theta} = \frac{1}{E} \frac{\frac{\partial p}{\partial t} dt}{l}; \tag{21}$$

d'où

$$\theta = \theta_0 e^{\frac{1}{E} \int_{t_0}^{t} \frac{\frac{\partial p}{\partial t}}{l} dt}. \tag{22}$$

Comme application considérons un gaz parfait et définis-

sons la température t à l'aide de ce gaz. On a alors

$$(16\,bis)\qquad pv = p_0 v_0\left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p_0 v_0}{273 v},$$

$$l = \frac{1}{E} p,$$

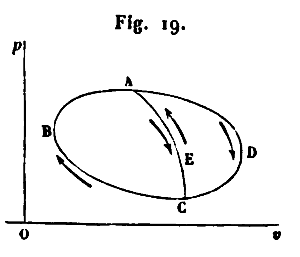
$$\Theta = \Theta_0 e^{\int_{t_0}^{t} \frac{p_0 v_0}{273 pv} dt} = \Theta_0 e^{\int_{t_0}^{t} \frac{dt}{273+t}} = \Theta_0 e^{\log \frac{273+t}{273+t_0}},$$

$$(23)\qquad \frac{\Theta}{\Theta_0} = \frac{273 + t}{273 + t_0} = \frac{T}{T_0}.$$

D'après cette égalité, nous remplacerons désormais le symbole Θ des températures absolues par $T = 273 + t$.

Extension du principe de Carnot a un cycle réversible quelconque. — Un cycle réversible donné peut être décomposé d'une infinité de manières en deux cycles réversibles. Joignons deux points quelconques A et C de la courbe figurative (*fig.* 19) par une ligne arbitraire AEC, et supposons que le point figuratif n'éprouve sur cette ligne, comme sur le reste du cycle, que des déplacements correspondant à des transformations réversibles, ce qui est toujours possible. Astreignons alors le point figuratif à parcourir successivement et dans le sens des flèches les deux cycles réversibles CBAE, CEAD; l'addition des deux transformations inverses AEC, CEA n'introduit ni production de travail, ni variation de chaleur. L'ensemble des deux cycles équivaut donc au cycle primitif.

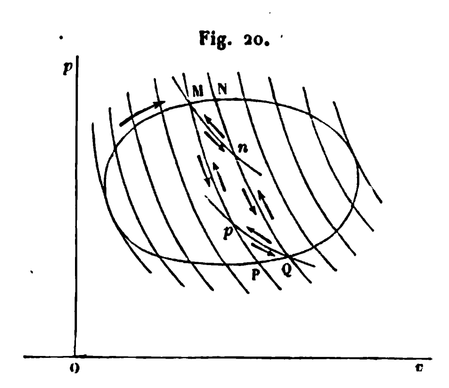
Fig. 19.



Cela posé, considérons un cycle réversible quelconque (*fig.* 20) et décomposons-le en une infinité de cycles de la manière suivante : menons une série de lignes adiabatiques infiniment voisines, telles que MP, NQ,... ; par les points d'intersec-

tion de ces lignes et de la courbe qui limite le cycle menons des arcs Mn, Qp de lignes isothermes, de manière à former des cycles de Carnot infiniment petits, tels que $MnQp$. Le cycle total équivaut à l'ensemble de tous les cycles de Carnot que

Fig. 20.



nous venons de créer, auxquels il faut encore ajouter les petits cycles triangulaires MNn, pQP, compris entre une ligne adiabatique, une ligne isotherme et la courbe.

Occupons-nous d'abord des cycles de Carnot. Pour l'un d'eux $MnQp$, désignons par dQ_1 la quantité de chaleur fournie sur l'isotherme supérieur, par dQ_2 la chaleur restituée le long de l'isotherme inférieur. Le principe de Carnot fournit la relation

$$\frac{dQ_1 - dQ_2}{dQ_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

ou

$$\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0.$$

On aura, pour l'ensemble de tous les cycles de Carnot,

$$\int \left(\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} \right) = 0$$

ou, en étendant la sommation aux éléments positifs et négatifs dQ_1, $-dQ_2$ pris chacun avec son signe

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \tag{24}$$

Les quantités de chaleur dQ sont celles qui sont absorbées ou restituées le long des petits arcs d'isotherme, tels que Mn, Qp. Mais les quantités de chaleur absorbées le long des adiabatiques étant nulles sur chacun des éléments dont ces lignes se composent, l'expression (24) représente aussi la somme des quotients obtenus en divisant chaque quantité de chaleur dQ absorbée le long des éléments de tous les cycles de Carnot par la température absolue T correspondante.

Je dis que la proposition exprimée par l'équation (24) subsiste encore en considérant les cycles triangulaires, tels que MNn. Soit dQ' la quantité de chaleur absorbée le long de MN; l'arc Nn appartenant à une adiabatique, la transformation correspondante n'est accompagnée d'aucune variation de chaleur; enfin le long de nM il y a une quantité de chaleur restituée égale à dQ_1. Appliquons le principe de l'équivalence : puisque le cycle MNn est réversible, le travail effectué est mesuré par l'aire MNn; il est l'équivalent de la chaleur totale absorbée $dQ' - dQ_1$,

$$E(dQ' - dQ_1) = \text{aire } MNn.$$

Mais l'aire MNn est un infiniment petit du second ordre; elle s'évanouit donc à la limite, et l'on a simplement

$$dQ' = dQ_1.$$

D'ailleurs la température T_1 est la même le long de l'arc MN et de l'isotherme Mn. $\int \frac{dQ}{T}$ est donc nul pour le cycle triangulaire considéré et pour l'ensemble de tous les cycles triangulaires.

Réunissant alors les intégrales fournies par tous les cycles des deux espèces, on a pour leur ensemble

$$(24) \qquad \int \frac{dQ}{T} = 0;$$

mais chaque élément des lignes auxiliaires ayant été parcouru deux fois en sens contraire, les éléments $\frac{dQ}{T}$ correspondants s'annulent deux à deux; et par suite l'intégrale étendue aux

seules quantités de chaleur dQ absorbées le long du cycle primitif est elle-même nulle.

L'équation (24) fournit, dans le cas le plus général, l'expression du principe de Carnot.

CYCLES NON RÉVERSIBLES. — Examinons ce que devient l'expression $\int \frac{dQ}{T}$ pour un cycle non réversible.

D'abord il est évident que la démonstration précédente n'est plus applicable, car les cycles triangulaires MNn cessant d'être réversibles, le travail extérieur n'aurait plus en général pour expression l'aire du cycle, et par suite on n'aurait plus le droit d'écrire

$$dQ' - dQ_1 = 0.$$

1° Un cycle n'est pas réversible si l'une des transformations élémentaires qu'il comprend s'effectue de telle sorte que la pression p du corps soumis à la transformation diffère d'une quantité finie de la pression extérieure p' à laquelle il est soumis. Supposons d'abord que le cycle soit tel que le corps qui se transforme ne puisse acquérir de force vive sensible (¹). La quantité de chaleur dQ' que les sources extérieures doivent fournir au corps correspond à l'accroissement de son énergie intérieure et au travail extérieur $p'\,dv$: la quantité de chaleur correspondant à ce travail est $\frac{1}{E}p'\,dv$. Si l'on considère une portion du cycle dans laquelle le volume augmente, on a nécessairement $p > p'$,

$$\frac{1}{E}p'\,dv < \frac{1}{E}p\,dv,$$

et l'on a, entre la quantité de chaleur dQ' et la quantité dQ qu'il aurait fallu fournir au corps si le cycle eût été réversible, la relation

$$dQ' = dQ_1 - \frac{1}{E}(p - p')\,dv;$$

(¹) Par exemple, quand un gaz se détend dans une capacité vide inextensible (expérience de Joule ou à travers un corps poreux (expérience de Thomson).

on a donc

$$dQ' < dQ_1.$$

L'un des éléments positifs de l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ se trouve diminué. Si l'on considère une portion de cycle dans laquelle le volume diminue, on a nécessairement $p' > p$,

$$dQ' > dQ_2,$$

et l'un des éléments négatifs de la somme se trouve augmenté. Dans les deux cas la somme diminue, et, puisqu'elle était nulle, elle devient négative

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

Supposons en second lieu que le corps puisse acquérir une force vive sensible (¹) qu'il perdra nécessairement dans une autre phase de sa transformation, puisque nous ne considérons que des cycles fermés. Pour traiter ce cas, remarquons que l'expression générale de la quantité de chaleur nécessaire pour produire une transformation élémentaire d'un corps

$$dQ = c\,dt + l\,dv$$

ne peut dépendre des circonstances extérieures, mais seulement de la transformation elle-même. Elle est donc invariable, que le cycle soit réversible ou non; mais cette quantité dQ peut être empruntée à l'énergie libre du corps aussi bien qu'aux sources extérieures. Par exemple, si $p > p'$, une portion $\frac{1}{E}(p - p')\,dv$ de dQ se transforme en force vive sensible, et la quantité de chaleur fournie par la source extérieure ne se trouve pas modifiée. Mais cette force vive sera de nouveau transformée en chaleur soit en présence d'une source chaude, et alors la quantité dQ_1 à fournir par cette source sera moindre que si le cycle était réversible, ou en présence d'une source froide, et alors la quantité $-dQ_2$ fournie à cette source sera

(¹) Par exemple, un gaz comprimé s'écoule en refoulant un piston avec une vitesse croissante.

plus grande. Dans les deux cas, l'intégrale $\int \frac{dQ}{T}$ *appliquée aux quantités de chaleur fournies par les sources* se trouve diminuée. On a donc

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

2° Un cycle n'est pas réversible si l'une des transformations élémentaires dont il se compose s'effectue de telle sorte que la température T du corps diffère de la température T' du milieu. La quantité de chaleur à fournir au corps le long d'un élément de cycle n'est pas modifiée par cette circonstance, et l'on a encore

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Mais on prend d'ordinaire la température du milieu pour celle du corps lui-même. Alors, si l'élément de cycle appartient à une période d'absorption de chaleur, on a forcément $T' > T$, et, en substituant T' à T, on diminue l'élément positif d'intégrale correspondant. Inversement, si l'élément de cycle appartient à une période de dégagement de chaleur, $T' < T$, et l'on augmente l'élément négatif d'intégrale; par suite,

$$\int \frac{dQ}{T'} < 0.$$

3° Enfin un cycle n'est pas réversible s'il comprend une action mécanique, telle que choc, frottement, etc., qui dégage nécessairement de la chaleur. Celle-ci s'ajoute à la chaleur fournie par la source chaude, ou se retranche de la chaleur absorbée par la source froide, pour produire la transformation du corps. La quantité de chaleur dQ fournie par la source extérieure est donc diminuée pour les éléments positifs de l'intégrale ou augmentée pour les éléments négatifs. On a donc encore

$$\int \frac{dQ}{T} < 0.$$

En résumé, pour un cycle réversible ou non, on ne peut avoir

$$\int \frac{dQ}{T} > 0.$$

La valeur maximum de cette somme est égale à zéro.

Coefficient économique. — La quantité $\int \frac{dQ}{T}$ est la somme d'un nombre pair d'éléments $\frac{dQ_1}{T_1}$, $\frac{-dQ_2}{T_2}$ et nous avons montré que, pour tout cycle réversible élémentaire, on a

$$\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

et, pour tout cycle non réversible,

$$\frac{dQ_1}{T_1} - \frac{dQ_2}{T_2} \leq 0$$

c'est-à-dire

(25) $$\frac{dQ_2}{dQ_1} \geq \frac{T_2}{T_1}.$$

Le coefficient économique élémentaire, c'est-à-dire relatif à l'un des cycles infiniment petits, est

$$\frac{dQ_1 - dQ_2}{dQ_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

si le cycle élémentaire est réversible, et, s'il ne l'est pas,

$$\frac{dQ_1 - dQ_2}{dQ_1} = 1 - \frac{dQ_2}{dQ_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

d'après l'inégalité (25). Ainsi

$$\frac{dQ_1 - dQ_2}{dQ_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

c'est-à-dire que le coefficient économique d'un cycle infiniment petit qui n'est pas réversible est inférieur ou au plus égal au coefficient économique du cycle réversible correspondant.

Le coefficient économique d'un cycle fermé, réversible ou non, sera

$$\frac{\int dQ_1 - \int dQ_2}{\int dQ_1}.$$

Pour un cycle non réversible $\int dQ_1$ est plus petit ou $\int dQ_2$ plus grand que pour le cycle réversible limité par la même courbe; *le coefficient économique du cycle non réversible est donc au plus égal à celui du cycle réversible correspondant.* Le coefficient économique de ce dernier est intermédiaire aux coefficients économiques maximum et minimum des cycles de Carnot infiniment petits dans lesquels on peut le décomposer; il est inférieur ou au plus égal au coefficient économique

$$\frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1},$$

calculé au moyen des températures extrêmes θ_1 et θ_2 entre lesquelles le cycle se trouve compris.

Le cycle de Carnot est donc caractérisé par le coefficient économique maximum que l'on puisse obtenir entre les limites de température qui comprennent le cycle.

ENTROPIE. — Nous avons vu que la quantité de chaleur dQ qu'il faut fournir à un corps pour lui faire subir une transformation infiniment petite, réversible, n'est pas une différentielle exacte. Au contraire, $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte, puisque pour tout cycle fermé réversible $\int \frac{dQ}{T} = 0$. Entre deux points donnés A et B d'un cycle, cette quantité est donc entièrement définie par les limites de la sommation : elle ne dépend pas du chemin suivi pour opérer la transformation du corps.

Posons

$$\frac{dQ}{T} = dS, \tag{26}$$

$$\int \frac{dQ}{T} = S. \tag{27}$$

La fonction S dont la différentielle est $\frac{dQ}{T}$ a été désignée par M. Clausius sous le nom d'*entropie*.

Pour exprimer le principe de Carnot, on pourra exprimer la quantité $\frac{dQ}{T}$ au moyen de deux variables indépendantes x, y caractérisant l'état du corps. On aura alors

$$\frac{dQ}{T} = A\,dx + B\,dy, \tag{28}$$

A et B étant deux fonctions de x et de y, telles que $\frac{dQ}{T}$ soit une différentielle exacte. On doit donc avoir

$$\frac{dA}{dy} = \frac{dB}{dx}. \tag{29}$$

Cette dernière équation, exprimant que $\frac{dQ}{T}$ est une différentielle exacte, exprime donc aussi le principe de Carnot. Nous ferons de fréquentes applications de cette méthode, due à M. Lippmann.

FONCTION CARACTÉRISTIQUE. — Nous avons désigné, sous le nom d'*énergie interne* (p. 31), la fonction U dont la différentielle est

$$dU = E\,dQ - d\varpi = E\,dQ - p\,dv. \tag{30}$$

D'autre part, nous avons posé

$$\frac{dQ}{T} = dS; \tag{26}$$

on a donc

$$dQ = \frac{1}{E}(dU + p\,dv) = T\,dS.$$

En ajoutant S dt aux deux membres de cette équation, il vient

$$\frac{1}{E}(dU + p\,dv) + S\,dt = d(TS)$$

ou encore

$$(31)\qquad S\,dt + \frac{1}{E}p\,dv = d\left(TS - \frac{U}{E}\right).$$

Le second membre de cette équation est une différentielle exacte; il en est donc de même du premier. Posons

$$(32)\qquad H = TS - \frac{U}{E},$$

nous aurons

$$(33)\qquad dH = S\,dt + \frac{1}{E}p\,dv.$$

M. Massieu a donné à cette fonction H le nom de *fonction caractéristique* du corps. On peut en effet, au moyen de cette fonction et de ses dérivées partielles, exprimer tous les coefficients mécaniques et calorifiques qui appartiennent à ce corps.

L'entropie S est

$$(34)\qquad S = \frac{\partial H}{\partial t}.$$

La pression p, déterminée comme fonction du volume et de la température, est de même

$$(35)\qquad p = E\frac{\partial H}{\partial v};$$

l'énergie interne sera donnée par la relation

$$(36)\qquad \frac{U}{E} = TS - H = T\frac{dH}{dt} - H.$$

Enfin les chaleurs spécifiques, les coefficients de dilatation et de compressibilité, fonctions liées les unes aux autres par les relations que nous avons indiquées précédemment (*voir* p. 25), sont aussi susceptibles d'expressions que le lecteur trouvera sans peine, et qui ne renferment que la fonction H et ses dérivées du premier et du second ordre.

En prenant p et t (au lieu de v et t) comme variables indépendantes, on obtient l'expression d'une deuxième fonction caractéristique H′, qui peut, dans certains cas, remplacer utilement la première.

PROPRIÉTÉ GÉNÉRALE DES LIGNES ADIABATIQUES ET DES LIGNES ISOTHERMES. — On a, pour toute transformation réversible,

$$dQ = T\,dS. \tag{26}$$

L'équation

$$dS = 0$$

appartient à une ligne de transformation sans absorption ni dégagement de chaleur : c'est l'équation générale des lignes adiabatiques. Chacune d'elles est caractérisée par une valeur constante particulière de l'entropie S.

De même les lignes isothermes ont pour équation $dT = 0$ ou $T = \text{const.}$

Les lignes isothermes sont essentiellement distinctes des lignes adiabatiques; car, pour que $T = k$ et $S = k'$ représentassent la même ligne, il faudrait que T fût fonction de S, et alors dQ serait une différentielle exacte, ce qui n'est pas.

Donnons à S l'accroissement fixe dS, à T l'accroissement dT; le plan figuratif de l'état du corps se trouvera divisé par les deux systèmes de lignes $S = \text{const.}$, $T = \text{const.}$, en parallélogrammes infiniment petits. Considérons en particulier un de ces parallélogrammes; pour faire parcourir au corps le cycle de Carnot qu'il représente, il faut lui fournir une quantité de chaleur

$$(T + dT)\,dS - T\,dS = dT\,dS.$$

Le travail effectué est $E\,dT\,dS$ et représente précisément l'aire du parallélogramme, qui est une constante puisque dT et dS sont supposés constants; ainsi les deux systèmes de lignes divisent le plan figuratif en parallélogrammes équivalents infiniment petits ([1]). Cette propriété est une expression géométrique très simple des deux principes fondamentaux de la Théorie de la chaleur.

QUANTITÉS NÉCESSAIRES POUR DÉFINIR COMPLÈTEMENT UN CORPS AU POINT DE VUE MÉCANIQUE. — Nous supposerons connues :

([1]) MAURICE LÉVY, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIV p. 442 et 491; 1877.

1° la relation entre la pression, la température et le volume,

$$F(p, v, t) = 0. \tag{16}$$

2° la chaleur spécifique C à pression constante, pour toutes les températures. Nous allons montrer que la connaissance de ces deux éléments suffit pour déterminer complètement la fonction caractéristique H.

On a

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C}{T}dt + \frac{h}{T}dp, \tag{37}$$

et cette quantité doit être une différentielle exacte. Il en résulte

$$\frac{h}{T} = \frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial C}{\partial p}. \tag{38}$$

D'autre part, on a

$$\left\{\begin{aligned} dU &= E\,dQ - d\varpi = E\,dQ - p\frac{\partial v}{\partial t}\partial t - p\frac{\partial v}{\partial p}dp \\ &= \left(EC - p\frac{\partial v}{\partial t}\right)dt + \left(Eh - p\frac{\partial v}{\partial p}\right)\partial p, \end{aligned}\right. \tag{39}$$

et cette quantité doit encore être une différentielle exacte. Il en résulte

$$\frac{\partial h}{\partial t} - \frac{\partial C}{\partial p} = \frac{1}{E}\frac{\partial v}{\partial t}, \tag{40}$$

et, d'après (38),

$$\frac{h}{T} = \frac{1}{E}\frac{\partial v}{\partial t}, \tag{41}$$

$$dS = \frac{c}{T}dt + \frac{1}{E}\frac{\partial v}{\partial t}dp. \tag{42}$$

En différentiant (41), on trouve encore

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{E}\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{T}{E}\frac{\partial^2 v}{\partial t^2},$$

et cette relation combinée avec (40) donne

$$\frac{\partial C}{\partial p} = \frac{T}{E}\frac{\partial^2 v}{\partial t^2};$$

à l'aide de celle-ci on pourra déterminer les valeurs de C correspondant à une pression quelconque pour une valeur donnée de la température, pourvu que l'on connaisse la valeur C_0 de C pour la même température et pour une valeur particulière de la pression

$$C = C_0 + \frac{T}{E}\int_{p_0}^{p} \frac{\partial^2 v}{dt^2}\, dp.$$

Il suffit donc, pour calculer dS, de connaître la valeur C_0 de C pour toutes les températures.

Connaissant dS, on déterminera H par les relations

$$S = \frac{\partial H}{\partial t}, \quad p = E\,\frac{\partial H}{\partial v}.$$

La fonction H se trouve déterminée par ses deux dérivées partielles. On sait déjà qu'on peut tirer de cette fonction H tous les coefficients mécaniques et calorifiques qui caractérisent un corps.

CHAPITRE IV.

APPLICATION DES PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

I. Application à un corps quelconque; calcul de l et de h. — Effets thermiques de la compression. — Application aux gaz. — Chaleur spécifique des liquides à volume constant. — Élasticité de traction. — Propriétés particulières du caoutchouc.

II. Application des principes de la Théorie mécanique de la chaleur aux changements d'état. — Chaleur latente de vaporisation. — Chaleurs latentes externe et interne.— Chaleur spécifique des vapeurs saturées; interprétation. — Densité de la vapeur saturée. — Existence du point et de la pression critiques. — Vapeurs surchauffées. — Influence de la pression sur la température de fusion. — Influence de la température sur la valeur de la chaleur latente de fusion.

III. Application des principes de la Théorie mécanique de la chaleur aux phénomènes de la dissolution : 1° cas des gaz; 2° cas des solides.

Pour appliquer les principes fondamentaux de la Théorie mécanique de la chaleur, nous aurons uniformément recours à la méthode suivante, employée par M. Lippmann. Nous exprimerons la variation élémentaire de l'énergie interne

$$dU = E\,dQ - d\mathfrak{T},$$

et celle de l'entropie

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

au moyen de deux variables indépendantes, et nous exprimerons que dU et dS sont des différentielles exactes. La première de ces deux conditions exprime le principe de l'équivalence, la seconde le principe de Carnot.

I.

APPLICATION A UN CORPS QUELCONQUE. — CALCUL DE l ET DE h. — Appliquons d'abord ces deux principes à un corps quelconque défini par la relation

$$F(p, v, t) = 0, \tag{1}$$

et prenons pour variables indépendantes la température et le volume. On a

$$dQ = c\,dt + l\,dv, \tag{2}$$

$$d\mathcal{G} = p\,dv; \tag{3}$$

d'où

$$dU = Ec\,dt + (El - p)\,dv, \tag{4}$$

$$dS = \frac{c}{T}\,dt + \frac{l}{T}\,dv. \tag{5}$$

Les deux conditions d'intégrabilité sont

$$E\left(\frac{\partial c}{\partial v} - \frac{\partial l}{\partial t}\right) = -\frac{\partial p}{\partial t}, \tag{6}$$

$$\frac{\partial c}{\partial v} - \frac{\partial l}{\partial t} = -\frac{l}{T}. \tag{7}$$

Divisant membre à membre, on en tire

$$l = \frac{T}{E}\frac{\partial p}{\partial t}, \tag{8}$$

qui permettrait de calculer l, si l'on connaissait la relation (1).

En désignant par β le coefficient de dilatation sous volume constant, on a (p. 22)

$$\beta = \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial t},$$

par suite,

$$l = \frac{1}{E}Tp\beta. \tag{9}$$

Malheureusement le coefficient β n'est directement accessible à l'expérience que dans le cas des gaz; mais nous avons aussi démontré (p. 22) la relation

$$\alpha = p\beta\mu, \tag{10}$$

dans laquelle α représente le coefficient de dilatation sous pression constante, μ le coefficient de compressibilité, quantités mesurables l'une et l'autre. En remplaçant le produit $p\beta$ par sa valeur dans (9), on a définitivement

$$l = \frac{1}{E} T \frac{\alpha}{\mu}. \tag{11}$$

Cette formule permettra le calcul numérique de l.

On peut de même calculer le coefficient h de la formule

$$dQ = C\,dt + h\,dp,$$

par l'application directe des deux principes de la Théorie mécanique de la chaleur; mais il revient au même de se servir de la relation

$$h = l \frac{\partial v}{\partial p}, \tag{12}$$

démontrée page 25. On a

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - v_0 \mu,$$

et par conséquent [1]

$$h = - \frac{1}{E} T v_0 \alpha. \tag{13}$$

---

[1] En se fondant sur le principe de Carnot, Clapeyron [*Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* (*Journal de l'École Polytechnique*, 14e Cahier, 1834)] avait démontré la formule

$$h = - A v_0 \alpha,$$

qui ne diffère de la formule (13) que par le remplacement de $\frac{T}{E}$ par une fonction inconnue A. Se fondant ensuite sur des expériences de Delaroche et

Cette dernière formule permet, comme on le voit, le calcul direct de h [1].

EFFETS THERMIQUES DE LA COMPRESSION. — Quand on comprime un corps sans variation de chaleur, on a, entre les variations élémentaires de la température et de la pression, la relation

$$C\,dt + h\,dp = 0. \tag{14}$$

L'expérience enseigne d'ailleurs que l'échauffement d'un corps que l'on comprime est toujours extrêmement petit; la relation (14) peut donc être étendue à un accroissement fini de la pression δp et à la variation de température δt correspondante.

$$h = -C\frac{\delta t}{\delta p}. \tag{15}$$

Mais l'application des principes de la Théorie mécanique de la chaleur nous a fourni, d'autre part, la relation

$$h = -\frac{T}{E}v_0\alpha. \tag{13}$$

Bérard, Clapeyron évalue $\frac{\partial A}{\partial t}$, pour $t = 0$, à 0,002565. En réalité,

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{1}{E} = 0{,}00235.$$

L'évaluation de Clapeyron, obtenue indépendamment du principe de l'équivalence, qui n'avait pas encore été formulé, est donc très voisine de la vérité.

La forme de A a été explicitée pour la première fois par Sir William Thomson.

[1] Pour les coefficients de la formule

$$dQ = k\,dp + \lambda\,dv,$$

on obtient les deux relations

$$E\left(\frac{\partial \lambda}{\partial p} - \frac{\partial k}{\partial v}\right) = -1,$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p} - \frac{\partial k}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(\lambda\frac{\partial t}{\partial p} - k\frac{\partial t}{\partial v}\right),$$

d'où

$$\frac{E}{T}\left(\lambda\frac{\partial t}{\partial p} - k\frac{\partial v}{\partial t}\right) = -1, \quad \frac{k}{\alpha v_0} - \frac{\lambda}{p\beta} = \frac{T}{E}.$$

Égalant les deux valeurs de h, on trouve

$$C\frac{\delta t}{\delta p}=\frac{T}{E}v_0\alpha,$$

$$\delta t=v_0 T\frac{\alpha}{EC}\delta p,$$

ou, en désignant la densité du corps à zéro par ρ_0,

$$\delta t=\frac{1}{\rho_0}T\frac{\alpha}{EC}\delta p. \tag{16}$$

L'expression (16) de l'échauffement [1] ne contient que des quantités directement mesurables et peut être soumise au contrôle de l'expérience.

Dans ce but, Joule [2] a réalisé une série d'expériences très délicates sur la chaleur développée par une compression brusque dans l'eau ou l'huile de baleine. L'élévation de température était mesurée à l'aide d'une pile thermo-électrique. dont l'une des soudures était plongée au sein du liquide comprimé, tandis que l'autre était en relation avec un galvanomètre assez sensible pour permettre d'apprécier une variation de température de $\frac{1}{300}$ de degré C. Voici les résultats de ces expériences :

	Pression par centimètre carré.	Température initiale du liquide.	δt observé.	δt calculé
	kg	°	°	°
Huile de baleine.	8,19	16,00	0,0792	0,0886
	16,17	17,29	0,1686	0,1758
	26,19	16,27	0,2633	0,2837
Eau.......	26,19	1,20	−0,0071	−0,0083
	»	5,00	+0,0021	+0,0044
	»	11,69	+0,0197	+0,0205
	»	18,00	+0,0333	+0,0312
	»	30,00	+0,0563	+0,0544
	16,17	31,37	+0,0353	+0,0394
	»	40,40	+0,0476	+0,0450

(1) Elle est due à Sir William Thomson, *Proceedings of the Royal Society*. t. VIII, p, 566; 1857.

(2) Joule, *Philosophical Transactions*, t. CXLIX, p. 133; 1859. Réimprimé dans la collection des Mémoires de Joule, publiée par la Société de Physique de Londres, t. I, p. 474.

L'accord du calcul et de l'observation est remarquable. Il y a lieu d'observer que, δt étant proportionnel au coefficient vrai de dilatation qui est nul à la température du maximum de densité, la chaleur développée par la compression de l'eau doit être nulle à 4° et négative au-dessous de cette température. C'est en effet ce que montre le Tableau précédent.

APPLICATION AUX GAZ. — En rapprochant l'une de l'autre les formules

$$E\left(\frac{\partial l}{\partial t} - \frac{\partial c}{\partial v}\right) = \frac{\partial p}{\partial t},$$

$$l = \frac{T}{E}\frac{\partial p}{\partial t},$$

fournies respectivement par l'application du principe de l'équivalence et du principe de Carnot, on trouve aisément

$$(17) \qquad \frac{\partial c}{\partial v} = \frac{T}{E}\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}.$$

Si, pour une substance, la chaleur spécifique c est indépendante du volume et dépend seulement de la température,

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0,$$

$$p = f(v)T + f_1(v).$$

Pour chaque valeur donnée du volume, la variation de la pression est proportionnelle à celle de la température. C'est ce qui a lieu en particulier pour les gaz parfaits, pour lesquels

$$p = \frac{RT}{v}.$$

On voit qu'il n'est pas indispensable que la chaleur spécifique c soit indépendante de la température. D'après MM. Mallard et Le Châtelier ([1]), la chaleur spécifique des gaz croît avec la température, de telle sorte que pour les gaz permanents elle serait à 2000° les $\frac{3}{2}$ de ce qu'elle est à la température ordinaire.

([1]) MALLARD et LE CHATELIER, *Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. I, p. 182; 1882.

Cette variation est parfaitement compatible avec la formule (17) et avec les principes de la Théorie mécanique de la chaleur : ce qui reste invariable pour les gaz parfaits, c'est la différence $C - c$.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES A VOLUME CONSTANT. — Cet élément, qui ne paraît guère susceptible de mesure directe, peut être évalué par le calcul, en se fondant sur les relations démontrées dans les paragraphes précédents. On a (p. 25)

$$c = C - l\frac{dv}{dt} = C - lv_0\alpha. \tag{18}$$

Il suffit de remplacer l par sa valeur (11) pour obtenir une expression d'où l'on tire le rapport $\frac{C}{c}$,

$$\frac{C}{c} = \frac{EC\mu}{EC\mu - Tv_0\alpha^2}. \tag{19}$$

Pour le mercure on trouve

$$\frac{C}{c} = 1,187$$

et, pour l'eau à zéro,

$$\frac{C}{c} = 1,0021.$$

A 4° les deux chaleurs spécifiques de l'eau sont égales.

ÉLASTICITÉ DE TRACTION. — Jusqu'ici nos formules supposent que la pression demeure uniforme sur toute la surface des corps; mais on peut calculer l'échauffement positif ou négatif qui accompagne la traction, exercée seulement dans un sens, à l'aide d'une formule analogue à la formule (16).

Remarquons que l'état d'un corps solide, auquel on a donné la forme d'une barre prismatique, peut être caractérisé par la pression p, rapportée à l'unité de surface, que supportent les bases du prisme (nous supposons la pression latérale nulle), la température t de la barre et la longueur x correspondante de

l'unité de masse de la matière dont elle est formée. Entre ces trois quantités il y a une relation

$$\Phi(p, x, t) = 0,$$

jouant, dans le cas actuel, le même rôle que joue habituellement l'équation

$$F(p, v, t) = 0,$$

qui caractérise l'état d'un corps soumis à une pression uniforme.

Il suffit donc de répéter les raisonnements que nous avons faits précédemment, pour obtenir une relation analogue à la relation (16)

$$\delta t = \frac{1}{\rho'_0} T \frac{\alpha'}{EC'} \delta p. \tag{20}$$

Dans cette équation, les lettres accentuées ont une signification particulière : α' est le coefficient vrai de dilatation sous *tension constante* de la barre; C' sa chaleur spécifique à tension constante, enfin ρ'_0 la masse de l'unité de longueur de la barre à zéro; δt est du même signe que δp. A une traction correspond donc un refroidissement, à une compression un échauffement.

On doit à Joule [1] des expériences faites en vue de vérifier l'équation (20). Il employait des barres de 1 pied de long et de $\frac{1}{4}$ de pouce de diamètre, fixées par leur extrémité supérieure, et à l'extrémité inférieure desquelles était attaché un levier que l'on pouvait charger de poids sans s'approcher de l'appareil. Une pince thermo-électrique, fixée au milieu de la barre et en relation avec un galvanomètre, permettait de déterminer l'abaissement de température correspondant à la traction $-\delta p$. D'autres expériences furent faites par compression, à l'aide de barres plus courtes, que l'on chargeait de poids à l'aide du même levier.

En substituant à C' et α' la chaleur spécifique C et le coefficient de dilatation α sous la pression constante de l'atmosphère, Joule a pu comparer les valeurs de δt calculées par la formule (20) aux valeurs observées. Ces dernières sont, en général, un peu plus fortes, ce qui peut tenir à la difficulté des

[1] JOULE, *Philosophical Transactions*, t. CXLIX, p. 98; 1859. Ce Mémoire a été réimprimé dans la collection des Mémoires de Joule, t. Ier, p. 413.

mesures, aussi bien qu'à l'inexactitude des coefficients employés. Par exemple, pour le fer ordinaire, le fer doux et le cuivre, les échauffements observés par compression ont été en moyenne de 0°,115, 0°,118 et 0°,146 au lieu de 0°,108, 0°,107 et 0°,121 prévus par la théorie.

Plus récemment M. Edlund [1] a fait, par une méthode analogue et avec des fils de différents métaux, des expériences dont l'accord avec la théorie est beaucoup moins satisfaisant, car l'équivalent mécanique E calculé par la formule (20) s'est trouvé égal à 682,73.

M. Edlund a alors cherché à mesurer E directement, à l'aide d'expériences de traction, réalisées dans les mêmes conditions que les précédentes. A cet effet, il faisait subir au fil métallique une série d'opérations constituant un cycle fermé. Le fil, d'abord chargé d'un poids P, s'allonge d'une quantité l : un travail mécanique Pl est exécuté ; en même temps le fil se refroidit, une quantité de chaleur $-Q$ est absorbée ; on supprime les poids, le fil revient à sa longueur primitive sans exécuter aucun travail mécanique ; il s'échauffe et dégage une quantité de chaleur $+Q' > Q$. Le fil est alors revenu à son état primitif, et il y a équivalence entre le travail Pl et la chaleur $Q' - Q$. Les expériences ont donné pour E les valeurs 443,6, 430,1, 428,3, dont la moyenne, 434, s'écarte peu de la valeur normale de l'équivalent mécanique de la chaleur.

Propriétés particulières du caoutchouc. — Quand on étire fortement un fil de caoutchouc, il s'échauffe. Cette curieuse observation a été faite pour la première fois par Gough [2] ; il constata qu'un fil de caoutchouc placé entre les lèvres devient sensiblement chaud quand on l'étire d'une manière subite.

On doit conclure de là, d'après la formule de Thomson, que pour de fortes tractions le coefficient de dilatation α' du caoutchouc est négatif. Joule [3] a fait à cet égard des mesures

(1) Edlund, *Annales de Poggendorff*, t. CXIV et CXXV, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VIII, p. 257.

(2) Gough, *Journal de Nicholson*, t. XIII, p. 305, et *Journal de Gehlen*, t. IX, p. 127 ; 1806-1810.

(3) Joule, *Philosophical Transactions*, t. CXLIX, p. 98.

directes, en déterminant par la méthode de la balance hydrostatique la densité du caoutchouc étiré. Il a constaté que le caoutchouc à l'état naturel possède un coefficient de dilatation positif, mais qui diminue, puis s'annule et enfin change de signe quand on l'étire de plus en plus. Pour la tension critique le coefficient de dilatation est nul, et le caoutchouc présente un minimum de densité (1).

II.

CHANGEMENTS D'ÉTAT.

APPLICATION DES PRINCIPES DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX CHANGEMENTS D'ÉTAT. — Quand un liquide se volatilise, il absorbe une certaine quantité de chaleur latente proportionnelle au poids de liquide qui change d'état, et variable avec la température. Si l'on prend une masse de la substance égale à 1^{gr} et qu'on lui offre, à une température t où le changement d'état est possible, un volume v déterminé, la masse x qui passe à l'état de vapeur est entièrement déterminée, et la pression p se maintient égale à la force élastique maximum de la vapeur à la température t. Le phénomène qui se produira ne dépend que de deux variables indépendantes, dont l'une sera soit la température t, soit la pression p, liées entre elles par une certaine relation

$$(1) \qquad f(p, t) = 0,$$

et dont l'autre sera soit le volume v, soit la masse x. Désignons en effet par u le volume du gramme de liquide, par u' le volume du gramme de vapeur sous une pression égale à la force élastique maximum p; on a entre v et x la relation

$$(2) \qquad v = u(1 - x) + u'x.$$

Les principes fondamentaux de la Théorie mécanique de la chaleur peuvent être appliqués au phénomène de la volatilisation, dans les conditions que nous venons de définir; car, si l'on

(1) PUSCHL, *Journal de Physiqne*, 1re série, t. V, p. 31; 1876

fait varier t, x varie d'une manière correspondante et, réciproquement, la transformation est réversible. Il suffit donc d'exprimer la variation de l'énergie intérieure $d\text{U}$, et celle de l'entropie $d\text{S}$ au moyen des deux variables indépendantes t et x, et d'exprimer que $d\text{U}$ et $d\text{S}$ sont des différentielles exactes.

On a d'abord

$$(3) \qquad d\text{U} = \text{E}\,d\text{Q} - d\mathfrak{F},$$

$$(4) \qquad d\text{S} = \frac{d\text{Q}}{\text{T}}.$$

Il faut exprimer $d\text{Q}$ et $d\mathfrak{F}$ au moyen des variables t et x.

Quand on fait varier t de dt, x de dx, il faut d'abord volatiliser la quantité dx de liquide, ce qui exige une quantité de chaleur $\text{L}\,dx$, L étant la chaleur latente de vaporisation à $t°$; il faut ensuite échauffer de dx la masse $(1-x)$ de liquide et la masse x de vapeur déjà formée. Soient m la chaleur spécifique du liquide dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire à $t°$ et sous la pression p, m' la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un gramme de vapeur pour élever sa température de dt en la maintenant saturée, ce qui exige que la pression croisse de dp. On a

$$(5) \qquad d\text{Q} = [m(1-x) + m'x]\,dt + \text{L}\,dx.$$

D'autre part,

$$d\mathfrak{F} = p\,dv = p\,\frac{\partial v}{\partial t}\,dt + p\,\frac{\partial v}{\partial x}\,dx.$$

La relation (2) nous permet d'ailleurs de calculer $\frac{\partial v}{\partial t}$ et $\frac{\partial v}{\partial x}$; il suffit pour cela de remarquer que les volumes spécifiques u et u' ne sont fonctions que de la température seule, et non du poids x de vapeur déjà formée

$$\frac{\partial v}{\partial t} = (1-x)\,\frac{\partial u}{\partial t} + x\,\frac{\partial u'}{\partial t},$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = u' - u;$$

$$(6) \qquad d\mathfrak{F} = p\left[(1-x)\,\frac{\partial u}{dt} + x\,\frac{\partial u'}{\partial t}\right]dt + p(u'-u)\,dx.$$

On a donc enfin

$$(7)\quad \begin{cases} dU = \left\{ E[m(1-x)+m'x] - p\left[(1-x)\dfrac{\partial u}{\partial t} + x\dfrac{\partial u'}{\partial t}\right]\right\} dt \\ \qquad + [EL - p(u'-u)]\,dx = A\,dt + B\,dx, \end{cases}$$

$$(8)\qquad dS = \frac{m(1-x)+m'x}{T}\,dt + \frac{L}{T}\,dx = A'\,dt + B'\,dx.$$

Les conditions d'intégrabilité sont

$$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{\partial B}{\partial t},$$

$$\frac{\partial A'}{\partial x} = \frac{\partial B'}{\partial t},$$

qui, toutes réductions faites, deviennent

$$(9)\qquad E\left(\frac{dL}{dt} + m - m'\right) = (u'-u)\frac{dp}{dt},$$

$$(10)\qquad (m'-m) = \frac{dL}{dt} - \frac{L}{T}.$$

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION. — Éliminant $\dfrac{dL}{dt}$ entre les équations (9) et (10), on trouve

$$(11)\qquad L = \frac{T}{E}(u'-u)\frac{dp}{dt}\ [1].$$

Cette formule permet de calculer la chaleur latente L, si l'on connaît les volumes spécifiques u' et u de la vapeur et du liquide et la loi de variation des forces élastiques maximum avec la température.

Aux basses températures le volume spécifique u est absolu-

[1] Cette formule a été donnée par Clapeyron (*Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*) sous la forme

$$L = C(u'-u)\frac{dp}{dt},$$

C désignant une fonction inconnue de la température seule. (*Voir* la note de la page 82.)

ment négligeable par rapport à u', et l'on peut se contenter de la formule approchée

$$L = \frac{T}{E} u' \frac{dp}{dt}.$$

Soient δ la densité de la vapeur saturée par rapport à l'air, a la densité de l'air à la pression normale p_0 et à 0°.

$$u' = \frac{1}{a\delta} \frac{p_0}{p} \frac{T}{273},$$

$$L = \frac{p_0}{273\,E a\delta} \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dt}.$$

Appliquons cette formule à l'eau à 100°. La densité δ de la vapeur saturée à cette température est égale à 0,640. Rapportant toutes les grandeurs qui entrent dans la formule au kilogramme et au mètre, on a

$$L = \frac{10333}{273.425.0,640.1,293} \frac{373^2}{10333} \frac{dp}{dt}.$$

On sait d'ailleurs qu'au voisinage immédiat de 100° la force élastique maximum de la vapeur d'eau varie de $2^{mm},725$ par dixième de degré ; on a donc très approximativement

$$\frac{dp}{dt} = \frac{27,25}{760}\, 10333 = 383,12,$$

$$L = \frac{373^2.383,12}{273.425.0,640.1,293} = 536,85.$$

La formule de Regnault (2ᵉ Fasc., p. 163) donne $L = 537$. C'est une vérification très remarquable des principes de la Thermodynamique.

Chaleurs latentes interne et externe. — Nous venons d'apprendre à déterminer la chaleur latente L de vaporisation d'un liquide à une température déterminée. Cet élément ne répond pas à une notion théorique parfaitement simple ; en effet, une partie de la chaleur fournie est employée à vaincre la pression extérieure p que nous supposons constante, et à exécuter ainsi un travail externe correspondant au changement de vo-

lume $u'-u$ de l'unité de poids du liquide transformé en vapeur : l'expression de cette chaleur absorbée est

$$(12) \qquad \frac{1}{E}p(u'-u)=r.$$

M. Zeuner (¹) l'appelle *chaleur latente externe*. Le reste

$$(13) \qquad \rho=\lambda-\frac{1}{E}p(u'-u)$$

est la *chaleur latente interne*. Elle exprime combien l'unité de poids de vapeur saturée sous la pression p contient de calories de plus que l'unité de poids du liquide générateur à la même température.

Il est bien évident que la quantité ρ est invariable, pour une température déterminée, tandis que r, et par suite $\lambda=\rho+r$, changeraient avec la pression sous laquelle la volatilisation s'opère; en effet, le travail externe exécuté par la vapeur n'est pas suffisamment défini par son état initial et son état final : il dépend essentiellement de la manière dont la transformation est opérée : de là la nécessité de déterminer L dans des conditions précises, par exemple en maintenant la pression constante pendant toute la durée des expériences, comme l'a fait Regnault.

Pour l'eau à 100°, on a

$$\rho=496,29,$$
$$r=40,21.$$

La chaleur latente externe est plus de $\frac{1}{13}$ de la chaleur latente totale.

Chaleur spécifique des vapeurs saturées. — La quantité m' est la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse

(¹) Zeuner, *Théorie mécanique de la chaleur*, 2ᵉ édit. française, p. 262 et 263. M. Zeuner considère encore, outre ces quantités et la chaleur totale Q, la quantité $J=Q-r$; J représente la quantité de chaleur que l'unité des poids de vapeur renferme de plus que l'unité de poids de liquide à zéro : c'est la *chaleur de la vapeur*. On trouvera à la fin de l'Ouvrage de M. Zeuner des Tables très étendues donnant séparément r, ρ, L, J, ..., pour les liquides usuels étudiés par Regnault.

de vapeur pour élever sa température de 1° dans des conditions telles qu'elle demeure saturée. On peut la calculer par l'une des formules (9) ou (10).

Prenons d'abord cette dernière; elle ne contient, outre L, que la quantité $\frac{dL}{dT} + m$, laquelle est la dérivée de la chaleur totale de vaporisation $L + \int_0^T m\,dT$. Quand les valeurs numériques de cette dernière quantité sont connues, on peut calculer celles qui correspondent à sa dérivée par des procédés faciles à imaginer, et par suite on obtient la valeur de m'.

La formule (9) est moins commode; cependant c'est celle que l'on emploie de préférence pour l'eau; les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ sont connues avec une exactitude très grande, par les recherches de Regnault sur la force élastique maximum de la vapeur d'eau ([1]); quant aux valeurs de $u' - u$, on les tire aisément des expériences de Fairbairn et Tate sur la densité de la vapeur d'eau saturée (1er Fasc., p. 215).

Voici maintenant les résultats obtenus relativement à m'.

Pour certains liquides, l'eau, le sulfure de carbone, l'acétone et l'alcool par exemple, m' est négatif et décroît en valeur absolue quand la température s'élève. Les Tableaux suivants ont été calculés d'après les expériences de Regnault :

Eau.

Température.	m'.
58°,31	−1,398
77,49	−1,263
92,66	−1,206
117,17	−1,017
131,78	−0,901
144,74	−0,807

([1]) On trouvera dans la *Théorie mécanique de la chaleur* de Zeuner (Table I, p. 574) une Table donnant $\frac{dp}{dt}$ de 5° en 5°, depuis zéro jusqu'à 200°.

Sulfure de carbone.

Température.	m'.
0°	−0,184
40	−0,171
80	−0,164
120	−0,163
160	−0,157

Acétone.

0	−0,158
70	−0,065
140	−0,027

Pour l'éther m' est positif et croissant :

Éther.

Température.	m'.
0°	+0,116
40	+0,120
80	+0,128
120	+0,133

Enfin, pour les autres liquides étudiés par Regnault, benzine, chloroforme, etc., m est négatif à basse température, décroît en valeur absolue par l'élévation de température, s'annule et enfin prend des valeurs positives croissantes :

Benzine.

Température.	m'.
0°	−0,155
70	−0,038
140	+0,048
210	+0,115

Il semble que ce dernier cas soit le cas général : l'eau et l'éther, dans l'intervalle de température où l'on a pu les étudier, ne fourniraient, chacun, que la moitié du phénomène.

M. Dupré [1], à l'aide des formules précédentes, a calculé

---

[1] *Voir* Cazin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 396 et suivantes.

pour un certain nombre de vapeurs la *température d'inversion* à laquelle m' serait nul :

Chloroforme	121°
Benzine	118
Chlorure de carbone	127
Acétone	200
Alcool	135

Pour l'eau et l'éther on trouverait ainsi 520° et — 116° ; mais ces derniers nombres sont obtenus par une extrapolation trop étendue pour qu'on puisse leur assigner quelque valeur.

On peut se rendre compte des diverses particularités que présente la valeur de m', en observant que, si, pour échauffer la vapeur sous pression constante, il faut lui fournir de la chaleur, elle en dégage en se comprimant pour se maintenir saturée ; suivant les circonstances, l'une ou l'autre de ces quantités de chaleur peut l'emporter ; la plus grande des deux détermine le signe de m'.

Considérons, pour simplifier, une vapeur assimilable à un gaz parfait. Quand son volume diminue d'une fraction égale à $\frac{\alpha}{1+\alpha t}$ ou $\frac{1}{T}$, une quantité de chaleur $C - c$ devient disponible. Pour une compression de $\frac{\frac{dp}{dt}}{p}$, la chaleur dégagée par la compression sera

$$(C-c)\frac{T}{p}\frac{dp}{dt}.$$

Pour une même vapeur le produit $\frac{T}{p}\frac{dp}{dt}$ diminue quand la température s'élève, comme on peut le voir par les Tables de M. Zeuner [1] ; donc la chaleur de compression diminue et m' augmente : il se rapproche de zéro s'il est négatif (eau), s'en

(1) ZEUNER, *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 574 et suivantes. D'après M. Zeuner, la relation qui lie le volume u' d'une vapeur saturée à sa pression p serait de la forme $pu'^n =$ const. ; pour l'eau, on aurait $n = 1{,}0646$ (p. 438 du même Ouvrage).

éloigne s'il est positif (éther), ce qui est conforme aux résultats numériques indiqués ci-dessus.

Pour des substances différentes, la chaleur de compression sera d'autant plus faible par rapport à la chaleur spécifique sous pression constante que $\frac{C}{c}$ sera plus voisin de l'unité. Nous verrons plus tard que $\frac{C}{c}$ est d'autant moindre que la molécule du gaz considéré comprend un plus grand nombre d'atomes. On comprend donc que la chaleur de compression sera beaucoup plus faible pour l'éther que pour l'eau : m' pourra donc être positif pour l'éther, tandis qu'il est négatif pour l'eau.

Quand m' est négatif pour une vapeur, on fournit, en la comprimant, plus de chaleur qu'il n'est nécessaire pour la maintenir saturée, c'est-à-dire pour élever sa température au point où la force élastique maximum serait égale à la nouvelle pression. Une telle vapeur se trouve donc surchauffée quand on la comprime; inversement, elle devra se sursaturer et par conséquent se condenser en partie par la détente. Quand, au contraire, m' est positif, la compression dégage trop peu de chaleur pour maintenir la vapeur saturée; elle se condense en partie par la compression, et non par la détente.

C'est ce que M. Hirn (1) a constaté par des expériences directes. En obligeant la vapeur d'eau à se détendre dans un cylindre fermé par des glaces de verre, il a vu un nuage abondant se produire dès qu'on augmentait l'espace offert à la vapeur. Il a vérifié aussi que de la vapeur, parfaitement transparente sous la pression de 5^{atm}, devient complètement opaque dès qu'on ouvre un robinet de décharge qui permet à la vapeur de se détendre rapidement en refoulant l'air atmosphérique.

M. Hirn (2) a constaté sur la vapeur d'éther le phénomène inverse. Elle se condense en partie quand on la comprime rapidement. Plus récemment, M. Cazin (3) a répété en les per-

---

(1) Hirn, *Bulletin* (133) *de la Société industrielle de Mulhouse*, p. 129.

(2) Hirn, *Cosmos*, 12e année, t. XXII, 10 avril 1863.

(3) Cazin, *Mémoire sur la détente et la compression des vapeurs saturées* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV, p. 374; 1868).

fectionnant les expériences de M. Hirn, et il a pu constater directement pour divers liquides l'existence d'une température d'inversion au-dessous de laquelle un brouillard se produit toujours par la compression, tandis qu'il ne s'en produit pas au-dessous.

DENSITÉ DE LA VAPEUR D'EAU SATURÉE. — On peut calculer m' au moyen de l'équation (10) en employant les données fournies par Regnault sur la chaleur de vaporisation totale, et porter les valeurs obtenues dans l'équation (9); on tirera alors de celle-ci les valeurs de $u' - u$ (¹) et par suite les densités de la vapeur d'eau saturée. Voici la comparaison des valeurs ainsi calculées, et des résultats des expériences directes de Fairbairn et Tate (1er Fasc., p. 215) :

Température.	Volume en mètres cubes de 1 kilogramme de vapeur d'eau saturée		
	observé.	calculé.	d'après la loi de Mariotte.
58°,21	8,27	8,23	8,38
77,49	3,71	3,69	3,79
92,66	2,15	2,11	2,18
117,17	0,941	0,947	0,991
131,78	0,604	0,619	0,654
144,74	0,432	0,437	0,466

Les nombres de la troisième colonne sont ceux que l'on obtenait en supposant, comme on l'admettait autrefois, que la loi de Mariotte s'applique aux vapeurs.

Pour calculer les nombres de la deuxième colonne on a dû faire intervenir : 1° les résultats des expériences de Regnault sur la chaleur totale de vaporisation de l'eau; 2° les déterminations, faites par le même expérimentateur, des forces élastiques maxima de la vapeur d'eau. On doit rappeler que ces deux séries d'expériences sont absolument indépendantes l'une de l'autre et qu'elles ont été réalisées par des méthodes tout à fait différentes et sans aucune préoccupation théorique. On

(¹) *Voir* dans ZEUNER, *Théorie mécanique de la chaleur* (Table I, colonne u, p. 575), la Table de 5° en 5° des valeurs de $u' - u$ calculées de cette manière.

admirera d'autant plus l'accord que présentent avec les mesures directes les résultats d'un calcul aussi détourné.

EXISTENCE DU POINT ET DE LA PRESSION CRITIQUES. — La formule

$$\frac{L}{T} = \frac{1}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}$$

fait dépendre L de deux quantités variables dont l'une, $\frac{dp}{dt}$, est rapidement croissante dans l'intervalle des expériences, et dont l'autre, $u' - u$, diminue à mesure que la température s'élève; L ne peut devenir nul qu'à une température telle que l'on ait $u = u'$, c'est-à-dire que la vaporisation ne soit plus accompagnée d'aucun changement de volume : c'est ce que nous avons appelé la *température critique* (1er Fasc., p. 291). Celle-ci étant déterminée, la pression critique serait obtenue à l'aide des formules qui se rapportent à la force élastique *p*. Malheureusement les deux facteurs de L n'ont été déterminés jusqu'ici que dans un intervalle trop restreint pour se prêter utilement à ces déterminations.

VAPEURS SURCHAUFFÉES. — Nos connaissances relativement aux vapeurs surchauffées sont extrêmement limitées. Nous avons vu que Regnault a déterminé leur chaleur spécifique moyenne sous pression constante et qu'il l'a trouvée sensiblement invariable, sauf pour l'acide carbonique et le sulfure de carbone pour lesquels elle est croissante. Mais il est probable que ces expériences n'ont pas été faites dans un intervalle assez étendu, car les recherches de MM. Mallard et Le Châtelier et de M. Berthelot [1] ont établi qu'à de très hautes températures la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous volume constant est très supérieure à sa valeur aux températures ordinaires. D'autre part, nous savons, d'après les recherches de Fairbairn et Tate, qu'on ne peut assimiler les vapeurs à des gaz parfaits, au point de vue de leur dilatation, qu'à partir d'une température très éloignée de leur point de liquéfaction, et qui,

---

(1) *Voir* 2e Fasc., p. 82.

pour la vapeur d'eau par exemple, se trouve en dehors des limites des applications industrielles [1].

On ne possède, pour les vapeurs surchauffées, ni l'équation des lignes isothermes, ni celle des lignes adiabatiques. On se borne à donner, dans les Traités spéciaux, des formules empiriques, utiles aux ingénieurs pour le calcul des machines, mais jusqu'ici sans fondement théorique suffisant [2].

---

[1] Si l'on admettait qu'une vapeur se comporte comme un gaz parfait, même au voisinage de la saturation, on pourrait tirer quelques conséquences curieuses des formules (9) et (10). Nous ne signalerons que la suivante :

Au voisinage du point normal d'ébullition, le volume spécifique u du liquide est négligeable par rapport au volume u' de la vapeur. Considérant la vapeur comme un gaz parfait, on aurait

$$u' = \frac{1}{\delta}\frac{p_0}{p}\frac{T}{273},$$

δ représentant le poids spécifique absolu de la vapeur. Soit e le poids atomique par rapport à l'hydrogène

$$\delta = \frac{e}{2}\delta_0 . 0,0692,$$

où δ_0 est la densité de l'air à 0° et sous la pression p_0. On a donc, d'après la formule (9),

$$Le = \frac{2p_0}{E\delta_0 273 . 0,0692}\frac{T^2}{p}\frac{dp}{dt} = B\frac{T^2}{p}\frac{dp}{dt}.$$

Le représente la chaleur latente atomique de vaporisation.

A la température normale d'ebullition, p est égal à p_0; de plus, Dalton admettait que pour toutes les vapeurs les forces élastiques prennent une même valeur à des distances égales de leur point d'ébullition. Cette loi a été restreinte par Landolt (*voir* p. 248) aux vapeurs des composés organiques homologues. On aurait alors pour ces corps une même valeur de $\frac{dp}{dt}$ à la température d'ébullition, et, par conséquent,

$$\frac{Le}{L'e'} = \frac{T^2}{T'^2};$$

les chaleurs latentes moléculaires des homologues seraient comme les carrés des températures absolues de leur ébullition.

Cette relation ne serait évidemment applicable qu'aux vapeurs à densité normale. (Voir *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 26.)

[2] En admettant que la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous pression constante est invariable, M. Zeuner trouve que cette vapeur est caractérisée par l'équation

$$pv = 58,933T - 192,50p^{\frac{1}{4}};$$

la pression p est supposée exprimée en kilogrammes par mètre carré: la tem-

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA TEMPÉRATURE DE FUSION. — Les formules (9) et (10) sont applicables au phénomène de la fusion. En effet, nous avons établi par l'expérience (2e Fasc., p. 101) que la température de fusion varie avec la pression. Il y a entre ces deux quantités une relation

$$f(p, t) = 0,$$

qui remplace la relation (1) relative aux forces élastiques maxima; u représentera le volume spécifique du solide, u' celui du liquide résultant de sa fusion, m et m' les chaleurs spécifiques du solide et du liquide dans les conditions de l'expérience, L la chaleur latente de fusion. La fusion, comme la vaporisation, est un phénomène réversible, et les principes de la Théorie mécanique de la chaleur peuvent être appliqués dans des conditions identiques. On obtiendra donc les équations (9) et (10) en répétant mot pour mot les mêmes raisonnements et les mêmes calculs auxquels nous avons eu précédemment recours.

Éliminant $m' - m$ entre les équations (9) et (10) on obtiendra comme précédemment l'équation (11)

$$\text{(11)} \qquad L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}.$$

L est positif pour toutes les substances connues; par suite, les

---

pérature T est la température absolue [ZEUNER, *Theorie der überhitzten Wasserdämpfe* (*Journal de la Société des ingénieurs allemands*, t. XI; 1867. *Ueber das Verhalten der überhitzten Wasserdämpfe* (*Civilingenieur*, t. XIII, 1867); *voir* aussi *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 444]. M. Hirn (*Mémoire sur la Thermodynamique*, 1867) a donné une équation caractéristique analogue, mais dans le second membre de laquelle entre v au lieu de p. Ces formules approximatives prennent la forme de l'équation caractéristique des gaz, quand on y fait $v = \infty$ ou $p = 0$; elles donnent un degré d'approximation supérieur à celui que l'on obtenait par l'usage des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, autrefois employées. Il est à remarquer qu'elles sont en désaccord avec la formule

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = 0,0595\sqrt{T},$$

déduite par M. Herwig de l'étude de la dilatation des vapeurs, dans le voisinage de leur saturation (*voir* 1er Fasc., p. 219).

deux facteurs $u' - u$ et $\frac{dp}{dt}$ sont de même signe : ils sont positifs ou négatifs, en même temps. Pour l'eau le volume u' du liquide est moindre que le volume u de la glace, $\frac{dp}{dt}$ est négatif, c'est-à-dire qu'à un accroissement de la pression correspond un abaissement de la température de fusion. C'est ce que nous avons constaté par l'expérience (2e Fasc., p. 102).

$\frac{dp}{dt}$ sera positif pour les corps qui augmentent de volume en fondant; c'est aussi ce qui a été établi expérimentalement (2e Fasc., p. 103).

Au reste, la formule (11) permet de calculer $\frac{dp}{dt}$ à l'aide des valeurs de L et de $u' - u$. Remplaçant dans cette formule $\frac{dp}{dt}$ par une variation finie $\frac{\delta p}{\delta t}$, et prenant pour unités fondamentales le mètre et le kilogramme, on trouve pour une variation de 1^{atm} ($\delta p = 10333$),

$$\delta t = -\frac{273.0,001\,(1 - 0,917)\,10333}{425 \times 80} = -0,006886,$$

au lieu de $-0,0075$ fourni par l'expérience directe.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VALEUR DE LA CHALEUR LATENTE DE FUSION. — La formule (10) peut s'écrire

$$\frac{dL}{dt} = \frac{L}{T} + m' - m. \tag{10}$$

Le premier terme $\frac{L}{T}$ est essentiellement positif. D'ailleurs la chaleur spécifique m' à l'état liquide est en général plus grande que m, relative à l'état solide. Les deux termes dont se compose $\frac{dL}{dt}$ sont donc positifs l'un et l'autre; la chaleur latente L augmente donc quand la température s'élève.

Il est vraisemblable qu'au voisinage du point de liquéfac-

tion normal, m' et m ne varient pas sensiblement avec la température et la pression. Si l'on considère m' et m comme constants, l'équation (10) s'intègre aisément et donne

$$(14) \qquad L = L_0 \frac{T}{T_0} + (m' - m) T \log \frac{T}{T_0}.$$

Cette formule permettra de calculer la chaleur latente à T au moyen de la chaleur latente à la température normale de fusion. Pour le cas de la glace, on fera, dans la formule $m' = 1$, $m = 0,504$ (2ᵉ Fasc., p. 115).

$$(14\ bis) \qquad L = 80 \frac{T}{T_0} + 0,496 T \log \frac{T}{T_0}.$$

SURFUSION. — Ce calcul n'est pas directement applicable au cas de la solidification d'un liquide surfondu : celle-ci ne constitue pas un phénomène réversible et le principe de Carnot ne doit plus être employé; mais on peut toujours se servir du principe de l'équivalence. Soumettons le corps considéré au cycle d'opérations suivant :

1° On le liquéfie à la température normale T_0 ; 2° on le refroidit de T_0 à T sous la pression normale; 3° on l'oblige à se solidifier à cette température; 4° enfin on l'échauffe à l'état solide jusqu'à T_0.

Le corps a ainsi parcouru un cycle fermé, et comme la *pression est toujours demeurée égale à la pression atmosphérique*, et que la variation de volume accompagnant la fusion est petite, le travail extérieur est négligeable et l'on peut écrire que la somme des quantités de chaleur fournies au corps est nulle. Désignant par L′ la chaleur latente de fusion à T dans ces conditions, on a donc

$$(15) \qquad L' = L_0 + \int_{T_0}^{T} (m' - m)\, dt = L_0 + (m' - m)(T - T_0).$$

La chaleur latente L′ croît avec la température. Pour la glace,

$$(15\ bis) \qquad L' = 80 + 0,496 (T - T_0).$$

En faisant

$$T - T_0 = -10,$$

on trouve

$$L' = 75,04\ (^1).$$

III.

DISSOLUTION.

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR AUX PHÉNOMÈNES DE LA DISSOLUTION. — On peut envisager les propriétés thermiques du mélange de deux corps sous l'aspect suivant. Les deux corps possédaient avant le mélange une dilatabilité par la chaleur et une compressibilité propres représentées par les équations

$$(1) \qquad F(p, v, t) = 0, \quad F_1(p, v, t) = 0.$$

Si le mélange n'était accompagné de la production d'aucun travail interne, les équations (1) subsisteraient pour les corps mélangés. Mais, en général, il n'en est pas ainsi, puisque, comme nous l'avons dit, le mélange est accompagné d'une variation de volume et d'un changement de température.

Pour représenter les propriétés thermiques nouvelles dont chacun des corps jouit après le mélange, on peut, fictivement, les considérer comme distincts et attribuer à chacun d'eux une nouvelle équation caractéristique

$$(2) \qquad \varphi(p, v, t) = 0, \quad \varphi_1(p, v, t) = 0.$$

Si les fonctions (2) étaient données, on pourrait faire subir à chacun des corps mêlés le cycle de transformations que l'on veut étudier, et les effets thermiques ou mécaniques produits seraient la somme des effets individuels relatifs à chacun des deux corps.

---

(1) La formule (14 *bis*) donnerait, pour la même température de $-10°$, $L = 72,05$; mais les conditions sont absolument différentes, puisqu'il faudrait une pression extérieure de plusieurs milliers d'atmosphère pour amener le point normal de solidification de la glace à $-10°$. Dans ces conditions le travail extérieur ne peut plus être négligé.

La détermination des fonctions φ est généralement irréalisable. Nous allons voir cependant quel peut être l'usage de ces fonctions quand l'une d'elles peut être déterminée.

I. **CAS DES GAZ** (1). — Considérons un gaz parfait dont le coefficient de solubilité est α. Soient u le volume du liquide saturé de gaz, v le volume occupé par le gaz au-dessus du liquide, p sa pression. Le liquide contient un volume de gaz αu mesuré sous la pression p; la totalité du gaz, dissous et non dissous, occuperait donc sous cette pression le volume $v + \alpha u$; comme, d'ailleurs, les gaz parfaits obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a la relation

$$\frac{p(v + \alpha u)}{T} = R; \tag{3}$$

R représente une constante. L'équation (3) peut être considérée comme l'équation caractéristique φ relative au gaz en solution saturée. Elle remplace l'équation F

$$\frac{pv}{T} = R, \tag{4}$$

caractéristique du gaz parfait isolé.

C'est qu'en effet, en présence du liquide qui le dissout, le gaz cesse d'être un gaz parfait, et nous nous proposons en premier lieu d'établir que, quand on remplace l'équation caractéristique (4) par l'équation (3), le travail interne correspondant à une transformation à température constante cesse en général d'être nul.

Le liquide pouvant être considéré comme incompressible, relativement au gaz, le volume u est constant. Quand on fait subir au volume v la variation dv, la quantité de chaleur absorbée dQ correspond à la production d'un travail extérieur $p\,dv$ et à une variation d'énergie intérieure dU. On a donc

$$dQ = \frac{1}{E}(p\,dv + dU). \tag{5}$$

---

(1) Cette manière de traiter le problème de la dissolution des gaz est due à M. Moutier (*Éléments de Thermodynamique*, p. 156). Nous ne l'avons modifiée que dans la forme.

Nous supposons d'ailleurs la température invariable et, par suite, en désignant par l la chaleur latente correspondant au mode particulier de dilatation du gaz représenté par l'équation (3), on a aussi

$$(6) \qquad dQ = l\,dv.$$

En égalant les seconds membres des équations (5) et (6), on obtient l'expression suivante de dU :

$$(7) \qquad \frac{1}{E}dU = \left(l - \frac{p}{E}\right)dv.$$

Le phénomène de la dissolution d'un gaz étant réversible, l'application du principe de Carnot est légitime. Elle fournit pour un corps quelconque (*voir* p. 81) la relation

$$(8) \qquad l = \frac{1}{E}T\frac{\partial p}{\partial t};$$

on a donc enfin

$$(9) \qquad dU = \left(T\frac{\partial p}{\partial t} - p\right)dv.$$

Dans cette formule la dérivée partielle $\frac{\partial p}{\partial t}$ se rapporte au cas où le volume est constant. Différentions, dans cette hypothèse, la formule (3) et remarquons que le coefficient de solubilité α est indépendant de la pression, nous trouverons

$$(10) \qquad T\frac{\partial p}{\partial t} - p = -Tp\frac{u}{v+\alpha u}\frac{d\alpha}{dT}$$

et par suite

$$(11) \quad dU = -Tp\frac{u}{v+\alpha u}\frac{d\alpha}{dT}dv = -RT^2\frac{u}{(v+\alpha u)^2}\frac{d\alpha}{dT}dv;$$

dU ne saurait être nul que si l'on avait $\frac{d\alpha}{dT} = 0$. Ainsi la dissolution d'un gaz dans un liquide ne serait accompagnée d'aucun travail interne du gaz, que dans le seul cas où le coefficient de solubilité de celui-ci serait indépendant de la température.

Pour tous les gaz connus $\frac{d\alpha}{dT}$ est négatif, et l'énergie interne du gaz diminue par la dissolution (dv négatif).

Nous ne nous sommes occupés jusqu'ici que du gaz; quant au liquide, sa fonction caractéristique F_1, qui est devenue φ_1 par le fait de la dissolution, a varié d'une manière qui nous est inconnue, mais dont nous n'avons pas à nous préoccuper si nous nous bornons à considérer : 1° des transformations à température constante, car la quantité de chaleur absorbée par les liquides soumis à de telles transformations est négligeable dans des limites très étendues; 2° des cycles fermés, car la quantité de travail effectuée dans ces conditions par un liquide est négligeable, tant qu'il n'éprouve pas de vaporisation sensible. Dans les deux cas nous pouvons donc nous borner à considérer la chaleur évoluée par le gaz dissous.

Bornons-nous à considérer une transformation opérée à température constante. On a, d'après les équations (5) et (11),

$$(12) \qquad dQ = \frac{1}{E}\left[p\,dv - \frac{uRT^2}{(v+\alpha u)^2}\frac{d\alpha}{dT}\right].$$

Le premier terme de cette expression représente le travail externe de dissolution, le second le travail interne ([1]).

La valeur de dQ s'intègre sans difficulté et donne pour la chaleur absorbée quand le gaz passe de la pression p à la pression p_1,

$$(13) \qquad Q = \frac{1}{E}RTL\frac{p}{p_1} - \frac{1}{E}uT(p-p_1)\frac{d\alpha}{dT}.$$

Nous savons que $\frac{d\alpha}{dT}$ est négatif pour tous les gaz connus. Il en résulte que si $p < p_1$, c'est-à-dire si le gaz se dissout

---

([1]) La formule (12) présente à peu près le même degré d'exactitude que la formule (3). Quand α est très grand, la formule actuelle serait insuffisante, car on ne pourrait pas considérer u comme invariable; M. Moutier donne une formule plus approchée, mais qui ne serait pas applicable dans les conditions où la formule (3) ne s'applique plus elle-même.

par l'effet d'une augmentation de la pression, la quantité Q est la somme de deux quantités négatives : il y a dégagement de chaleur, ainsi que nous l'avons constaté directement.

II. **CAS DES SOLIDES.** — Nous allons appliquer à l'étude de la dissolution des solides les mêmes principes qui nous ont servi pour la dissolution des gaz. Nous ignorons à peu près complètement, dans le cas actuel, ce qu'étaient et ce que deviennent les fonctions caractéristiques; mais nous pouvons étudier aisément les variations de chaleur qui accompagnent un changement d'état à température constante.

1° *Dissolution saturée* (1). — Considérons une dissolution saturée à la température T. Quand un poids $d\varpi$ de liquide s'évapore, une quantité $d\varpi'$ de solide se dépose. Nous supposons que $\frac{d\varpi'}{d\varpi} = \alpha$ est toujours une quantité assez petite, ce qui est le cas le plus fréquent : α est le coefficient de solubilité à T.

Supposons d'abord que le poids $d\varpi$ de liquide *pur* s'évapore à la température T. Il absorbera une quantité de chaleur dq dont l'expression peut être fournie par le principe de Carnot, car le phénomène que nous étudions est réversible. On a, d'après la formule (11) des changements d'état (2),

$$dq = L\,d\varpi = \frac{1}{E}T(u' - u)\frac{dF}{dt}d\varpi,$$

F désignant la force élastique maximum à la température T; comme le volume u du liquide est négligeable par rapport au volume u' de la vapeur, cette valeur se réduit sensiblement à

$$dq = \frac{1}{E}Tu'\frac{dF}{dt}d\varpi.$$

Si, d'autre part, le poids $d\varpi'$ de sel *fondu* à la température T se

(1) La méthode que nous employons est due à M. Moutier (voir *Journal de Physique*, 1re série, t. Ier, p. 30).

(2) § II de ce Chapitre, p. 91.

solidifiait, il dégagerait une quantité de chaleur $L_T d\varpi'$, en désignant par L_T la chaleur latente de fusion à T.

Considérons maintenant l'évaporation du poids $d\varpi$ de liquide saturé de sel : la quantité de chaleur absorbée par le liquide devient

$$dq' = \frac{1}{E} T (u'_1 - u_1) \frac{df}{dt} d\varpi,$$

où u'_1 et u_1 sont les nouveaux volumes occupés par l'unité de poids de vapeur et du liquide, f la force élastique maximum de la vapeur émise par la dissolution. Si l'on admet que la vapeur obéit à la loi de Mariotte, ce qui n'est pas très loin de la vérité, on a

$$u'_1 = u' \frac{F}{f};$$

d'ailleurs u_1 est négligeable, de sorte que l'on a

$$dq' = \frac{1}{E} T u' \frac{F}{f} \frac{df}{dt} d\varpi.$$

En même temps le solide se dépose et dégage sa chaleur latente de fusion $L_T d\varpi'$.

A basse température, les propriétés des vapeurs sont sensiblement celles des gaz parfaits, et le travail interne, correspondant au passage de la vapeur de la pression f à la pression F, est négligeable.

Considérons alors un cycle fermé, composé de la manière suivante : le poids $d\varpi$ de vapeur d'eau, sous la pression F, et le poids $d\varpi'$ de solide sont mis en présence à T : 1° On condense la vapeur, et on liquéfie le solide à T ; 2° on fait ensuite diffuser le corps fondu dans la vapeur liquéfiée ; 3° on évapore le poids $d\varpi$ de liquide, d'où il résulte que le poids $d\varpi'$ de solide se dépose ; 4° enfin on comprime la vapeur de manière à la ramener à la pression F. Les deux corps sont revenus à l'état initial en parcourant un cycle fermé, et, comme la température n'a pas changé, le coefficient économique est nul. Soit dQ la chaleur absorbée par la diffusion du solide liquéfié dans le dissolvant ; on aura, en écrivant que l'évolution

calorifique totale est nulle,

$$\frac{1}{E}Tu'\frac{dF}{dt}d\varpi - L_1 d\varpi' - dQ - \frac{1}{E}Tu'\frac{F}{f}\frac{df}{dt}d\varpi + L_1 d\varpi' = 0,$$

$$(14)\quad \begin{cases} dQ = \dfrac{1}{E}Tu'\left(\dfrac{dF}{dt} - \dfrac{F}{f}\dfrac{df}{dt}\right)d\varpi \\ \quad = \dfrac{1}{E}Tv'F\left(\dfrac{1}{F}\dfrac{dF}{dt} - \dfrac{1}{f}\dfrac{df}{dt}\right). \end{cases}$$

Si, au lieu de se borner à considérer l'évaporation d'un poids $d\varpi$ de liquide, on passe au cas de l'évaporation d'une quantité finie ϖ, F et f demeurent constants, et l'on a, en intégrant,

$$(15)\qquad Q = \frac{1}{E}Tu'F\frac{d}{dt}\left(\log\frac{F}{f}\right)\varpi.$$

Cette formule a été trouvée par Kirchhoff [1].

D'après cette formule, Q est positif quand on a $F > f$, c'est-à-dire quand la tension de vapeur du liquide se trouve diminuée par le fait de la dissolution, ce qui est le cas général. Il faut donc fournir de la chaleur au solide fondu pour le diffuser dans le liquide. La chaleur absorbée par l'acte de la dissolution est donc supérieure à la chaleur latente de fusion du solide à la même température. On ne possède pas de données expérimentales suffisantes pour vérifier cette prévision théorique, sur un nombre suffisant d'exemples particuliers.

2° *Dissolution non saturée.* — Dans ce dernier cas, il n'y a pas de dépôt de sel. L'équation (14) représente toujours la quantité de chaleur absorbée par la diffusion; mais, comme f change avec la concentration de la liqueur, cette équation ne peut être intégrée d'une manière générale.

Wüllner [2] a constaté que, pour le sel marin par exemple, et pour une solution de composition constante, $\frac{F}{f}$ est indépendant de la température T (1er Fasc., p. 250). Il résulte de là que

(1) Kirchhoff, *Annales de Poggendorff*, t. CIII, p. 177; 1857.
(2) Wullner, *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 353; 1865.

l'addition d'une quantité d'eau quelconque à la dissolution n'est accompagnée de la production d'aucun phénomène thermique particulier. Pour d'autres substances $\frac{F}{f}$ est variable, et par suite dQ n'est pas nul pour le passage d'une solution déterminée à une solution plus étendue du même sel.

CHAPITRE V.

SOURCES DE CHALEUR. — MOTEURS THERMIQUES.

SOURCES DE CHALEUR.

I. **SOURCES MÉCANIQUES DE CHALEUR.** — Nous avons vu comment Rumford avait, le premier, transformé le travail d'un cheval en chaleur. Dans ces conditions, l'opération est loin d'être économique; mais il se peut qu'elle le devienne si l'on emploie, par exemple, le travail d'une chute d'eau. MM. Beaumont et Mayer [1] ont construit une machine destinée à cette transformation. Elle se compose d'une chaudière de 2m de longueur qui contient, suivant son axe, un long tube conique de cuivre. Dans ce tube s'emboîte un cône couvert de chanvre tressé et huilé qu'on fait tourner avec une vitesse de 400 tours par minute, qui frotte dans sa boîte et développe assez de chaleur pour élever en une heure 400lit d'eau

(1) Beaumont et Mayer, *Description d'un appareil producteur de la chaleur due au frottement et obtenue au moyen d'une force perdue ou non employée* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 983; 1855). Beaumont, *Cosmos*, t. XVI, p. 454.



à 130° et la réduire en vapeur; on peut ensuite employer cette vapeur au chauffage. On remarquera que ce générateur de chaleur pourrait être mis en mouvement par une machine à vapeur à basse pression dont la chaudière serait chauffée à 100°, et dont le travail échaufferait jusqu'à 130° l'eau du générateur de chaleur. En somme, de l'eau à 100° échaufferait par un intermédiaire mécanique une autre quantité d'eau jusqu'à 130°. A ce point de vue, ces transformations ont un intérêt réel.

PROJECTILES. — Un boulet dont la vitesse est v et la masse P possède une force vive égale à Pv^2, équivalente à un travail $\mathfrak{T} = \frac{Pv^2}{2}$. Si le boulet s'arrête tout à coup, ce travail se transforme en une quantité de chaleur q, qui est égale au produit de P par l'élévation de température θ et par la chaleur spécifique C que nous supposerons constante; on a

$$\mathfrak{T} = \frac{Pv^2}{2} = qE = PC\theta E, \quad \theta = \frac{v^2}{2CE}.$$

Il est donc facile de calculer la température qu'aurait le projectile au moment de son arrêt brusque, si la chaleur développée par le choc ne se partageait pas entre le boulet et l'obstacle qui lui est opposé. En supposant v égal à 500^m par seconde, une balle de plomb s'échaufferait de 800° et un boulet de fer de 300°. L'échauffement est indépendant du poids et en raison inverse de la chaleur spécifique.

AÉROLITHES. — Cet échauffement est proportionnel au carré v^2 de la vitesse. Si, au lieu de 500^m, elle était de 1^{km}, le projectile de fer s'échaufferait quatre fois plus, ou de 1200°; si elle était égale à 2^{km}, il arriverait à la température de 4800°. Or on sait que certaines météorites sont en fer à peu près pur, qu'elles ont des vitesses énormes de 10 à 100^{km} par seconde, et qu'elles plongent dans l'atmosphère à un moment donné. Elles y éprouvent une résistance progressive, et, au bout de quelques secondes, leur vitesse est sensiblement anéantie : de là un énorme développement de chaleur partagé entre l'air environnant qui devient lumineux tout autour et la masse météorique qui s'é-

chauffe superficiellement, qui brûle et se volatilise. Si c'est une étoile filante ordinaire, il en résulte un peu de poussière qui tombe sur le sol. Si la masse est considérable, elle fond à la surface, qui se couvre d'une sorte de vernis. En général, l'air exerce sur la partie antérieure d'un bolide une pression suffisante pour la briser en fragments enflammés. Le plus souvent ces fragments ont une texture terreuse; quelquefois leur intérieur a conservé la température des espaces célestes. On a calculé que si la Terre était tout à coup arrêtée dans son mouvement de translation, elle s'échaufferait, comme un aérolithe, de plusieurs milliers de degrés, et qu'elle se volatiliserait. Si, après s'être arrêtée, elle tombait sur le Soleil, il en résulterait autant de chaleur que par la combustion de seize cents globes de charbon égaux à son volume.

VENTS. — A l'équateur, l'air fait une double provision de chaleur, d'abord parce qu'il se charge de vapeur d'eau, ensuite parce qu'il s'échauffe. Devenu plus léger, il s'élève dans les régions supérieures, où il transporte, en partie au moins, la vapeur qu'il contenait. En se dilatant, il fait un double travail, celui de son ascension et celui de sa dilatation, ce qui produit une double destruction de chaleur, et sa température baisse. Il s'élance alors vers les pôles sous forme de deux courants très élevés, les courants équatoriaux, et redescend ensuite sur le sol aux latitudes moyennes. Il accomplit alors un travail inverse et égal au précédent, puisqu'il reprend son volume et sa pression primitive, et qu'il redescend au même niveau. C'est ainsi qu'il rapporte aux contrées tempérées toute la chaleur et toute l'eau qu'il avait empruntées aux zones torrides.

PLUIES. — La plus grande partie de l'eau est restituée à l'état de pluie. A partir de la hauteur où elle se forme jusqu'au moment où elle atteint le sol, elle fait un travail qui se transforme en chaleur, et qui élève sa température.

Pour chaque mètre de chute, la température de la pluie augmente de $\frac{1}{425}$ de degré, soit 1° par chaque fois 425^{m} de chute.

FLEUVES. — Arrivée sur le sol, la pluie se réunit en rivières qui retournent à la mer. Comme leurs vitesses sont à peu près constantes, on peut dire qu'elles s'échauffent de 1° par chaque abaissement de niveau égal à 425^{m}. La chute du Rhin est égale à 20^{m} : l'augmentation de température est de $\frac{1}{20}$ de degré. En admettant que le courant débite 210000^{kg} d'eau en une seconde, il produirait 864000000 grandes calories par jour, ce qui suffit pour fondre 12000^{mc} de glace. Chemin faisant les fleuves font tourner des moulins : c'est un emprunt qu'on fait à leur force vive, qui sert à faire un travail mécanique, mais cesse de produire de la chaleur. Ce travail, en réalité, est fait par le Soleil, qui a élevé les eaux.

MARÉES. — L'action combinée du Soleil et de la Lune détermine en deux points opposés des mers deux surélévations du niveau des eaux qui, pendant vingt-quatre heures, occupent sensiblement la même position par rapport à la Lune, mais qui font le tour de la Terre, puisque celle-ci tourne. Elles agissent comme un frein immobile qui serrerait la Terre; elles tendent à diminuer sa vitesse de rotation d'une quantité qui a été calculée par M. Delaunay. D'après ce savant, cette influence est minime ; elle augmenterait la durée du jour de une seconde en 100000 ans ; elle détruirait le mouvement de rotation de la Terre en 86 millions de siècles. Cette perte de force vive détermine un développement de chaleur qu'on peut calculer et qui est considérable, à cause de la grande dimension de la Terre. Si la rotation terrestre cessait entièrement, elle développerait autant de chaleur que le Soleil en envoie pendant quatre-vingt-un jours ; comme elle doit s'arrêter en 86 millions de siècles, elle en développe par année à peu près autant qu'elle en reçoit du Soleil en un millième de seconde.

On peut utiliser la force des marées pour un travail mécanique ; ce travail est pris non plus à la chaleur solaire, mais à la force vive de rotation de la Terre.

II. **SOURCES CHIMIQUES DE CHALEUR.** — Les principales sources de chaleur d'origine chimique sont : 1° les dégagements de chaleur accompagnant certaines transformations allotropiques,

par exemple celle du soufre mou en soufre ordinaire, 2° la formation des combinaisons chimiques exothermiques, par exemple les combustions vives ou lentes, les réactions des acides sur les bases, etc.; 3° la destruction des combinaisons chimiques endothermiques ou des corps explosifs, comme le chlorure d'azote, la nitroglycérine, etc.; 4° enfin des réactions plus complexes, telles que doubles décompositions, etc.

Ces diverses sources de chaleur ont été étudiées précédemment avec le développement nécessaire. Nous ne nous occuperons ici que de l'application, aux phénomènes chimiques, des principes de la Théorie mécanique de la chaleur.

APPLICATION DU PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE AUX PHÉNOMÈNES CHIMIQUES. — Le principe de l'équivalence est applicable à tout ensemble de réactions chimiques, réversibles ou non, constituant un cycle fermé. La somme des quantités de chaleur absorbées est égale au travail extérieur produit, divisé par l'équivalent mécanique de la chaleur.

Quand les réactions ont lieu entre des corps solides ou liquides, sans dégagement de gaz, les variations de volume que ces corps éprouvent et le travail extérieur produit sont négligeables : la somme des quantités de chaleur absorbées est nulle. Il en résulte plusieurs conséquences importantes :

1° *Quand un système de corps passe d'un état initial donné* A *à un même état final* B, *par des transformations réversibles, la quantité de chaleur dégagée est indépendante des états intermédiaires par lesquels passent les divers corps du système.* Il suffit, en effet, pour établir un cycle fermé, de faire passer le système de l'état A à l'état B, par l'un des intermédiaires, et de l'état B à l'état A par l'autre. La chaleur totale dégagée dans le cycle est nulle, d'où il résulte que les quantités de chaleur dégagées dans les deux transformations dont il se compose sont égales et contraires. Cette proposition est encore vraie s'il y a eu travail extérieur effectué, pourvu qu'il soit le même dans les deux cas ;

2° *Quand un système de corps part d'états initiaux distincts pour arriver, par des transformations réversibles, à un état final identique, ou réciproquement, la différence des*

quantités de chaleur dégagées est égale à la quantité de chaleur qui se dégagerait, si le système passait directement du premier état initial (ou final) au second.

Dans l'application de ces propositions, il faut toujours bien prendre garde à l'égalité des travaux extérieurs, s'il y en a de produits. Nous en avons déjà fait usage, avec cette restriction, dans le Chapitre consacré à la Thermochimie.

VARIATION DE LA CHALEUR DE COMBINAISON AVEC LA TEMPÉRATURE. — Désignons par C la chaleur spécifique de l'un quelconque des corps qui se combinent, par C′ celle de l'un quelconque des corps résultant de la combinaison. Nous pouvons établir un cycle fermé : 1° en produisant la combinaison à la température t, ce qui dégage une quantité de chaleur Q_t ; 2° en échauffant les produits de la combinaison de t à T ; 3° en détruisant la combinaison à T, ce qui absorbe Q_T ; 4° en refroidissant les composants de T à t. Soit $\mathfrak{G}$ le travail extérieur produit ; on a

$$(1) \qquad Q_T - Q_t = \frac{1}{E}\, d\mathfrak{G} + \int_t^T C\, dt - \int_t^T C'\, dt.$$

Le travail extérieur $d\mathfrak{G}$ est nul : 1° si les corps qui se combinent sont solides ou liquides et qu'il n'y ait pas dégagement de gaz dans la combinaison ; 2° si les corps qui se combinent sont des gaz qui s'unissent sans condensation, comme le chlore et l'hydrogène, par exemple ; 3° si la réaction s'opère en vase clos, à l'abri de la pression extérieure.

Dans tous ces cas, la chaleur de combinaison augmente ou diminue, quand on fait croître la température suivant que la chaleur spécifique moyenne des produits de la combinaison est inférieure ou supérieure à celle des composants.

APPLICATION DU PRINCIPE DE CARNOT. — Le principe de Carnot s'applique aux phénomènes chimiques réversibles, par exemple au phénomène de la dissociation, aux changements allotropiques effectués avec une tension fixe de transformation. Les raisonnements et les calculs que nous avons faits à propos des changements d'état physiques conservent

ici toute leur valeur, et l'on peut appliquer les formules

$$L = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dt}, \tag{2}$$

$$\frac{L}{T} - \frac{dL}{dt} = m' - m, \tag{3}$$

auxquelles nous sommes parvenus précédemment. S'il s'agit par exemple de la dissociation, L est la chaleur nécessaire pour décomposer l'unité de masse de la substance à la température T; u' est la somme des volumes des produits de la décomposition, u le volume spécifique du composé, généralement négligeable; p la tension de dissociation; m' et m les quantités de chaleur à fournir aux produits de la décomposition de l'unité de masse de la substance et à cette substance elle-même pour les échauffer de 1° dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire sous la tension variable de dissociation.

La formule (2) établit que, si L est positif, $u' - u$ et $\frac{dp}{dt}$ sont de même signe; mais, en général, un composé solide se dissocie en donnant naissance à un gaz; $u' - u$ est donc positif; il en est de même de $\frac{dp}{dt}$; la tension de dissociation croît avec la température, ce qui est en effet le cas général. Pour les corps dont la tension de dissociation présente un maximum, on a, à la température de ce maximum, $\frac{dp}{dt} = 0$, et la chaleur L de combinaison est nulle : elle doit devenir négative au-dessous.

III. **CHALEUR ANIMALE.** — Aux sources de chaleur d'origine mécanique ou chimique, il faut en joindre d'autres encore qui sont propres aux êtres vivants. On sait que la température du corps des animaux dits à sang chaud se maintient de plusieurs degrés supérieure à la température ambiante et reste sensiblement constante malgré les variations de celle-ci. Certains organes des plantes se trouvent dans des conditions analogues. Il convient de rechercher comment cette chaleur vitale se rattache aux sources de chaleur déjà connues, si elle obéit aux mêmes lois ou si l'exercice de la vie n'en modifierait pas en

quelque façon les conditions essentielles. L'étude patiente des réactions chimiques qui s'accomplissent dans les tissus des êtres vivants, la mesure des quantités de chaleur dégagées par ces tissus dans les diverses circonstances où ils se trouvent placés pendant la vie peuvent seules élucider cette question d'une si haute portée philosophique. Nous ne nous occuperons ici que des animaux supérieurs.

Hales ([1]), Cigna ([1]), Black ([1]) et Priestley ([2]) avaient prouvé que dans l'air confiné la respiration produit les mêmes changements chimiques que la combustion des bougies. Lavoisier ([3]) vérifia ces résultats, démontra de plus que tout l'oxygène absorbé ne se retrouve pas dans l'acide carbonique exhalé et qu'une partie de ce gaz doit se transformer en eau. Enfin, assimilant en tout la respiration à la combustion, il admit que les matériaux du sang sont *brûlés* soit dans les poumons, soit dans l'ensemble des vaisseaux circulatoires, et qu'ils y développent la quantité de chaleur que leur carbone et leur hydrogène produiraient en se combinant directement avec l'oxygène. La machine animale lui parut soumise à l'action de trois régulateurs principaux : la respiration, qui, en brûlant le sang, développe la chaleur ; la transpiration, qui est une cause de refroidissement ; et enfin la digestion, qui répare continuellement les pertes continuelles de la respiration et de la transpiration.

Depuis cette époque, la théorie de Lavoisier a été développée par un grand nombre d'expérimentateurs. Nous nous contenterons de citer les travaux les plus récents et les plus exacts.

ÉTUDE CHIMIQUE DE LA RESPIRATION. — MM. Regnault et Reiset ([4]) plaçaient des animaux sous une cloche en verre contenant une

---

([1]) Hales, Cigna et Black, d'après MM. Regnault et Reiset, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 300 ; 1849.

([2]) Priestley, voir *Chemical Journal* de Crell, t. Ier, p. 217.

([3]) Lavoisier, *Mémoires sur la chaleur* (*OEuvres*, t. II, p. 318) et *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1777, 1789 et 1790.

([4]) Regnault et Reiset, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 299 ; 1849.

quantité restreinte d'air. Une dissolution de potasse absorbait l'acide carbonique aussitôt qu'il se produisait, et l'oxygène se renouvelait continuellement, à mesure qu'il était transformé. De cette façon la composition de l'air restait constante, et l'animal, maintenu dans ses conditions habituelles d'existence, pouvait demeurer plusieurs jours sous la cloche avec une provision suffisante de nourriture. L'analyse des produits gazeux a donné les résultats suivants :

1° Tout animal transforme en acide carbonique une portion d'autant plus considérable de l'oxygène absorbé que son régime est plus végétal. Quelquefois l'acide carbonique expiré contient la totalité de l'oxygène absorbé ; et enfin, dans des cas très rares, il y a plus d'acide carbonique exhalé qu'il ne peut s'en former avec l'oxygène emprunté à l'atmosphère ; l'excès doit évidemment provenir de la combinaison directe de l'oxygène et du carbone contenus dans les aliments.

2° Puisque, en général, une portion seulement de l'oxygène se retrouve dans l'acide carbonique, une autre partie a dû être employée soit à faire de l'eau, soit à transformer les aliments en produits plus oxygénés, urée, acide urique, etc. Cette partie est d'autant plus considérable que l'animal mange plus de viande ou de graisse.

3° A l'état de santé, l'animal restitue à l'atmosphère une faible quantité d'azote provenant de sa substance propre. Le poids de cet azote est généralement plus petit que le centième de celui de l'oxygène absorbé. Si l'animal est malade ou privé de nourriture, il absorbe de l'azote au lieu d'en exhaler.

Toutes ces conclusions sont confirmées par un mode d'expérimentation tout différent que l'on doit à M. Boussingault [1], et qui consiste à soumettre un animal à une ration telle, qu'il ne gagne ou ne perde aucun poids et à faire l'analyse exacte de *tout* ce qu'il mange, celle de *tout* ce qu'il rejette. Les expériences ont été faites sur un cheval, une vache et une tourterelle. Elles ont montré que ces animaux avaient perdu et rendu à l'atmosphère, par les voies aériennes : 1° du car-

---

[1] Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXI, p. 113 et 128 ; 3e série, t. XI, p. 433 ; 1844.

bone transformé en acide carbonique; 2° de l'hydrogène, probablement à l'état d'eau; 3° de l'azote qui devait être libre.

SIÈGE DES COMBUSTIONS. — On s'est demandé ensuite dans quelle partie de l'organisme se fait la combustion des principes du sang. Lavoisier (¹) inclinait à penser qu'elle a lieu dans les poumons mêmes. Si cette hypothèse était vraie, le poumon devrait s'échauffer au point d'être altéré, et le sang artériel avoir sur le sang veineux un excès de température qui n'existe pas. Lagrange (²) supposa que cette combustion se fait dans les canaux circulatoires, et surtout dans les capillaires généraux; Spallanzani (³) confirma cette idée en montrant que des grenouilles exhalent de l'acide carbonique dans l'hydrogène longtemps après qu'elles ont cessé d'aspirer de l'oxygène; Edwards confirma ces vues en répétant et généralisant les expériences de Spallanzani. De nouvelles recherches de Magnus (⁴), montrant que l'oxygène, l'azote et l'acide carbonique existent toujours en dissolution dans le sang, de MM. Mathieu et Urbain (⁵) et de divers autres savants établissant que l'oxygène domine dans le sang artériel, l'acide carbonique dans le sang veineux, enfin les belles recherches de M. Hoppe-Seyler (⁶) sur l'hémoglobine ont établi sur des bases solides la vraie théorie de la respiration. Voici comment les choses se passent. L'oxygène et l'azote de l'air, amenés par les bronches dans les cellules pulmonaires, traversent par endosmose la muqueuse qui en tapisse les parois et se dissolvent dans le sang, l'azote en très faible proportion, l'oxygène en quantité beaucoup plus considérable. En effet, ce dernier gaz est fixé par l'hémoglobine des globules rouges du sang et la transforme en oxyhémoglobine : cette dernière est une véritable combinaison

---

(¹) Lavoisier, *Mémoire sur la chaleur* (*Œuvres*, t. II, p. 308).

(²) Lagrange, voir *Dictionnaire de Gehler*, t. Ier, p. 429.

(³) Spallanzani, *Gehler's neues Journal*, t. III, p. 359.

(⁴) Magnus, *Annales de Poggendorff*, t. XL, p. 583, et t. LXVI, p. 177, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXV, p. 159; 1837.

(⁵) Mathieu et Urbain, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 5; 1873.

(⁶) Hoppe-Seyler, *Beiträge zur Kentniss des Blutes* (*Medicinische Untersuchungen aus dem Laboratorium, Tübingen*, t. II; 1862).

très instable, d'où l'oxygène est aisément séparé par l'action des agents réducteurs.

Ainsi modifié par l'absorption de l'oxygène et devenu rutilant, le sang arrive au cœur, est lancé dans la circulation générale et pénètre jusque dans les derniers vaisseaux capillaires. L'oxyhémoglobine s'y décompose en hémoglobine et oxygène qui est fourni aux éléments réducteurs apportés par le sang lui-même ou fournis par les tissus ; en revanche, ceux-ci abandonnent au sang de l'eau et de l'acide carbonique, résultat de leur combustion lente; de rutilant le sang devient plus foncé. Dans cet état, il revient au poumon, perd par exosmose l'acide carbonique et l'eau qui se sont formés, ainsi que l'azote qui avait été entraîné, et il remplace ces gaz par une nouvelle proportion d'oxygène et d'azote avant de recommencer le même trajet.

NATURE DES ACTIONS CHIMIQUES. — Il faut enfin chercher à se rendre compte des transformations que les aliments éprouvent dans l'économie. Ils contiennent de l'oxygène, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, engagés dans des combinaisons extrêmement diverses. Leur état chimique subit une première transformation dans les appareils digestifs, où ils se séparent en deux parties, l'une qui passe dans la circulation, l'autre qui est rejetée sous forme d'excréments, toutes deux constituées par des principes immédiats différents de ceux qui avaient été ingérés. Ceux de ces principes qui entrent dans les canaux circulatoires et renouvellent le sang s'oxydent ensuite sous l'influence de l'oxygène, soit directement, soit après avoir été fixés dans les tissus : les uns pour se transformer en urée, acide urique, etc., et être rejetés soit dans les urines, soit par la peau, soit par toutes les glandes sécrétoires ; les autres pour se brûler entièrement, donner de l'acide carbonique, de l'eau et de l'azote, et être exhalés par les surfaces respiratoires. Il y a donc pendant la vie d'un animal une multitude d'actions physiques ou chimiques provenant de la digestion, de la respiration ou de l'évaporation; et, comme chacune d'elles développe ou absorbe de la chaleur, la somme algébrique des calories dégagées pendant toutes ces transformations doit être égale à

la chaleur totale développée par l'animal. On pourrait donc calculer celle-ci si l'on connaissait toutes les actions chimiques qui s'accomplissent et les quantités de chaleur qu'elles développent : c'est le problème que Lavoisier s'est posé. Nous allons voir jusqu'à quel point on a pu le résoudre.

MESURE DE LA CHALEUR ANIMALE. — Lavoisier (¹) ayant choisi deux cochons d'Inde de même poids et sensiblement identiques, plaça l'un dans une cloche dont on renouvelait l'air et l'autre dans le calorimètre à glace. Ces deux animaux ayant demeuré en expérience pendant dix heures, le premier avait brûlé $3^{gr},333$ de charbon, ce qui aurait produit, si ce carbone avait été libre, assez de chaleur pour fondre $326^{gr},75$ de glace ; le second en avait fondu réellement $407^{gr},27$; mais, comme il s'était refroidi, Lavoisier estima qu'il fallait réduire ce nombre à 341^{gr}. Il en conclut que la chaleur développée par un animal est sensiblement égale à celle que l'on produirait en brûlant dans l'oxygène la quantité de charbon que cet animal transforme en acide carbonique.

On peut tout d'abord faire à cette expérience deux objections : la première, que les deux animaux comparés n'étaient point identiques ; la deuxième, qu'il n'a pas été tenu compte de l'hydrogène brûlé. C'est pour lever ces objections que Despretz (²) et Dulong (³) reprirent les expériences de Lavoisier à peu près en même temps et avec des appareils presque identiques ; la *fig.* 21 représente celui de Dulong. Un animal était placé en D dans une caisse entourée d'eau qui faisait fonction de calorimètre et permettait de mesurer la chaleur cédée. Un courant d'air pur fourni par un gazomètre A traversait la caisse et était recueilli dans un deuxième gazomètre I. On pouvait conséquemment mesurer la quantité d'oxygène absorbée et celle d'acide carbonique produite. On retranchait de cet oxygène total celui que l'acide carbonique contenait, et l'on admit que la différence exprimait l'oxygène employé à brûler l'hydrogène et à faire de l'eau.

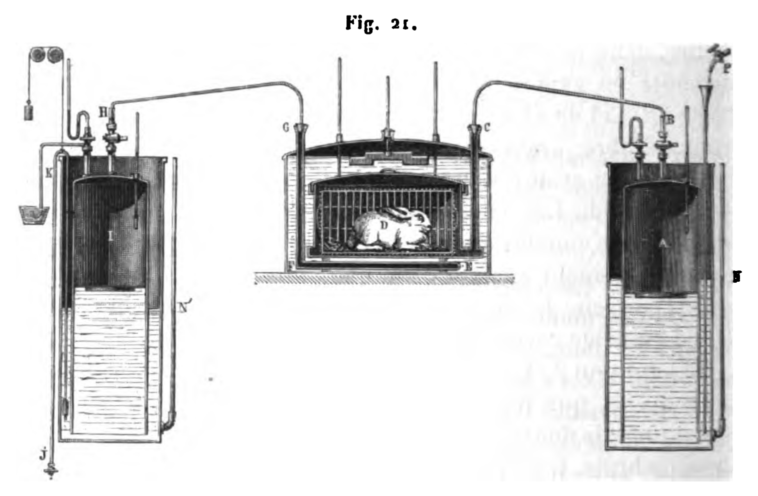
(¹) LAVOISIER, *Mémoire sur la chaleur* (*Œuvres*, t. II, p. 318).

(²) DESPRETZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXVI, p. 337 ; 1824.

(³) DULONG, *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. Iᵉʳ, p. 440 ; 1841.

On calcula ensuite les quantités de chaleur qui seraient produites si l'on formait par combustion vive les mêmes quantités d'acide carbonique et d'eau avec du charbon et de l'hydrogène libres; on en fit la somme, et on la compara à la chaleur réellement produite par l'animal. Le rapport de la première à la dernière de ces quantités est en moyenne égal à 0,906 d'après Dulong, et à 0,923 d'après Despretz.

Fig. 21.



Ces résultats paraissent démontrer au premier abord que la chaleur dégagée par un animal est fournie à moins de $\frac{1}{10}$ par la combustion du charbon et de l'hydrogène. Malheureusement, les bases des expériences précédentes sont inadmissibles : 1° on néglige toutes les actions chimiques de la digestion : 2° on ne tient aucun compte du froid qui se produit par l'évaporation ou par le dégagement de l'azote; 3° on admet que tout l'oxygène qui ne se retrouve pas dans l'acide carbonique a été employé à former de l'eau, ce qui ne peut être vrai; 4° on suppose que les principes du sang qui sont brûlés développent une quantité de chaleur égale à celle que leur carbone et leur hydrogène produiraient s'ils étaient libres, ce qui est faux.

On ne doit donc point considérer les expériences précédentes comme concluantes. Pour calculer la chaleur animale,

il faudrait se rendre un compte exact de toutes les actions qui se produisent dans l'économie, mesurer les quantités de chaleur développées dans chacune d'elles, et en faire la somme.

Ce problème ne peut être abordé aujourd'hui. Néanmoins, tous les physiologistes sont d'accord sur la théorie de Lavoisier : ils admettent que la somme de chaleur développée par un animal pendant un temps donné est due à la somme des actions chimiques qui s'accomplissent dans ses organes; et que la plus grande partie vient de la combustion de ses aliments, après qu'ils ont été assimilés.

DE LA FORCE ANIMALE. — En 1845, la question entra dans une phase nouvelle. Jules Robert Mayer (¹), médecin à Heilbronn, énonca un principe nouveau, aussi hardi et aussi fécond que celui de Lavoisier : c'est que tout animal est une machine thermique, que chacun des mouvements qu'il accomplit est une transformation en force de la chaleur de combustion qui se produit dans ses tissus, et que, s'il développe un travail extérieur, c'est à la condition de perdre une quantité équivalente de chaleur. Dans une locomotive comme dans un animal, c'est la combustion du charbon ou des aliments qui fournit la chaleur, et c'est cette chaleur qui se transforme en travail. La direction est donnée par le machiniste ou par la volonté de l'animal, elle est transformée par des organes matériels ou par les nerfs.

L'expérience a confirmé cette conception hardie. M. Béclard (²) a fait à ce sujet une expérience qui est à la portée de tous. En appliquant un thermomètre sur les muscles du bras, on reconnaît que la chaleur dégagée par la contraction musculaire est diminuée toutes les fois que cette contraction effectue un travail extérieur, celui de soulever des poids par exemple, et que cette chaleur est augmentée, au contraire, quand les

(¹) J.-R. Mayer, *Die organische Bewegung und der Stoffwechsel*, Heilbronn, 1845.

(²) Béclard, *Archives générales de Médecine*. *Voir* aussi Heidenhain, *Mechanische Leistung, Wärmeentwickelung und Stoffumsatz bei der Muskelthätigkeit*, Leipzig, 1864.



muscles soutiennent un poids qui tombe en obéissant à l'action de la pesanteur.

Mais les expériences les plus complètes sont dues à M. Hirn (1). Dans une guérite de sapin, fermée et éclairée, était une grande roue à palettes, mise en mouvement par un moteur extérieur. Un homme pouvait marcher sur ces palettes et se trouver dans trois conditions différentes : 1° y demeurer immobile; 2° monter de l'une à la suivante, si elles tournent en descendant, et effectuer alors un travail, celui d'élever son propre poids P avec la vitesse circonférencielle de la roue : ce travail est égal à $2\pi RPn$ après n tours, et doit absorber de la chaleur; 3° le patient peut descendre de palette en palette, si celles-ci montent, et dégager un travail positif égal aussi à $2\pi RPn$, travail qui doit produire de la chaleur.

L'observateur aspire, au moyen d'un tube en caoutchouc, l'air d'un récipient jaugé; il l'expire dans un autre gazomètre, ce qui permet de mesurer la quantité d'oxygène consommé et celle de l'acide carbonique produit. On peut aussi apprécier la somme de chaleur développée : la guérite, en effet, n'est autre chose qu'un calorimètre; elle s'échauffe dans les diverses expériences, jusqu'à un excès de température qui devient constant au bout d'un certain temps et que l'on mesure. On remplace ensuite l'homme par un bec de gaz qu'on règle de manière à produire le même excès, par conséquent la même quantité de chaleur dans le même temps, et l'on peut la calculer en mesurant le volume de gaz brûlé.

Le résultat des expériences est fort instructif. A l'état de repos complet, le patient consommait 30gr d'oxygène par heure, et produisait 150 grandes calories, soit 5 grandes calories par gramme d'oxygène. Aussitôt qu'il fut placé sur la roue pour faire un travail ascensionnel, sa respiration s'activa, et, au lieu de 30gr d'oxygène, il en absorbait 150gr; cela prouve que le travail qu'on fait provoque une plus grande consommation de combustible : c'est pour cela qu'on s'échauffe à l'exercice.

Ayant consommé cinq fois plus d'oxygène, le sujet aurait

(1) Hirn, *Exposition de la Théorie mécanique de la chaleur*, t. Ier, p. 17, et *Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur*, p. 44 et 95; 1858.

dû dégager cinq fois plus de chaleur ou 750^{cal}; il n'en produisit que 250^{cal}; par conséquent 500^{cal} avaient été perdues et employées à produire : 1° un travail extérieur qui était égal à 20750^{kgm}; 2° un travail intérieur difficile à évaluer, celui qui s'accomplit au sein des organes pendant le mouvement.

Dans une troisième expérience, le patient descendait au lieu de monter; il consommait moins d'oxygène, et la quantité de chaleur dégagée, au lieu d'être de 5^{Cal} par gramme d'oxygène, fut portée, suivant le travail accompli, à 6^{Cal} ou 7^{Cal}.

On a prétendu que la chaleur était produite par la combustion des matières amylacées, et le travail fait par celle des muscles : de là on concluait à la nécessité des aliments azotés pour réparer la matière de ces muscles que le travail use. Cette théorie est inexacte. M. Frankland ([1]) a démontré que la quantité de matière musculaire ou albuminoïde transformée par la combustion en urée n'augmente pas pendant qu'un homme accomplit un travail extérieur, et que la chaleur qui résulte de cette combustion est toujours inférieure à celle qui produirait ce travail. Il faut conclure de là que la source principale du travail est la respiration; que la nourriture la plus propre à augmenter le travail disponible doit se composer de graisses et de fécule, mais que les aliments azotés servent à l'entretien et à l'augmentation des organes du mouvement, c'est-à-dire des muscles.

MOTEURS THERMIQUES.

Après avoir reconnu les diverses sources de chaleur, il nous reste à montrer comment on peut les utiliser à la production du travail mécanique.

Dans ce Traité essentiellement théorique, nous ne pouvons consacrer beaucoup d'espace à la description de machines. Nous nous bornerons à montrer comment on peut réaliser pratiquement les conditions imposées par la théorie, ou du moins comment on peut s'en approcher. Nous nous occupe-

---

([1]) Frankland, *Revue des Cours scientifiques*, 4e année, p. 81; 1866-67.

rons d'abord des machines dans lesquelles l'agent de transformation de la chaleur en travail est un gaz.

MACHINES A AIR CHAUD. — La réalisation expérimentale d'un cycle réversible quelconque et en particulier d'un cycle de Carnot présente de graves difficultés : dans les transformations que le gaz doit subir, il se trouve nécessairement en contact avec d'autres corps, et ceux-ci devraient suivre rigoureusement toutes ses variations de température : en particulier s'il s'agit d'une transformation adiabatique, ces changements de température des corps en contact avec le gaz ne devraient être accompagnés d'aucun échange de chaleur entre le gaz et ces corps, ce qui est impossible. Toutefois il est évident que, si l'on remplace la transformation adiabatique par une transformation avec variation de chaleur, on pourra obtenir de nouveaux cycles, plus aisés à réaliser approximativement, et pratiquement aussi avantageux que le cycle de Carnot, pourvu que toute la chaleur cédée par le gaz dans la transformation PQ, qui l'amène de la température la plus haute t_1 à la température la plus basse t_2, puisse être ultérieurement employée à élever le gaz de t_2 à t_1, sans perte aucune. On peut prendre pour la ligne PQ telle ligne que l'on voudra (*fig.* 22) :

Fig. 22.

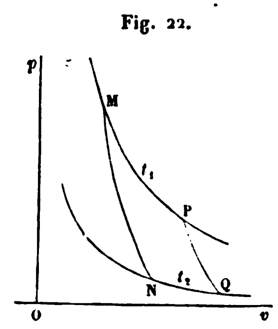
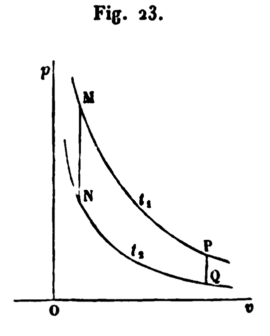


Fig. 23.



la ligne MN, suivie par le gaz pour revenir de t_2 à t_1, sera par là complètement déterminée. D'ailleurs les lignes MP et NQ sont toujours des lignes isothermes.

On peut, par exemple, choisir pour PQ (*fig.* 23) une ligne

parallèle à l'axe des p, c'est-à-dire refroidir le gaz sous volume constant; la quantité de chaleur perdue par le gaz de P en Q est $c(t_1 - t_2)$. Une quantité de chaleur égale devrait être fournie au gaz, pour le ramener à la température t_1, en suivant une autre parallèle MN à l'axe des p, puisque c est indépendant de la pression à température constante. Le cycle MPQN satisfait donc à la condition imposée (1).

On peut encore prendre pour PQ et MN des parallèles à

---

(1) Il faut, bien entendu, supposer les appareils disposés de façon que la chaleur déposée par le gaz qui se refroidit de $t + dt$ à t soit employée à élever ultérieurement sa température de t à $t + dt$.

La relation générale qui lie les deux lignes PQ et MN est d'ailleurs facile à trouver; le gaz à $t°$, qui se refroidit de dt en se transformant suivant la ligne quelconque PQ, abandonne une quantité de chaleur

$$dQ = C\,dt + \frac{1}{E}p\,dv;$$

pour l'échauffer de t à $t + dt$ suivant la courbe MN, il faudra lui fournir la même quantité de chaleur. En désignant par p' et v' les coordonnées correspondant à la température t sur la courbe MN, on a donc

$$dQ = C\,dt + \frac{1}{E}p'\,dv',$$

par suite

(1) $$p\,dv = p'\,dv'.$$

Mais les deux transformations élémentaires inverses considérées ayant lieu entre l'isotherme à température t et l'isotherme à $t + dt$, les quantités p, p', v, v' sont liées par la loi de Mariotte. On a donc

(2) $$pv = p'v' \quad \text{ou} \quad \frac{p'}{p} = \frac{\frac{1}{v'}}{\frac{1}{v}};$$

et, en tenant compte de (1),

$$\frac{dv}{v} = \frac{dv'}{v'}$$

ou, en intégrant,

$$L\frac{v'}{v} = \text{const.};$$

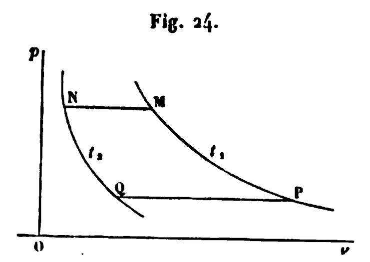
d'où, enfin,

$$v' = mv.$$

Nous désignons par m une constante quelconque.

l'axe des v, comme le montre la *fig.* 24; la quantité de chaleur absorbée de N en M, et restituée de P en Q, est $C(t_1 - t_2)$.

Fig. 24.



Le cycle NMPQ (*fig.* 24) est connu sous le nom de *cycle d'Ericcson* (¹).

MACHINE A AIR CHAUD D'ERICCSON. — Voyons maintenant comment on pourra, dans la pratique, réaliser d'une façon plus ou moins grossière un cycle imposé d'opérations, par exemple le cycle d'Ericcson.

La pièce essentielle de l'appareil (*fig.* 25) est un piston AD, formé de deux parties qui se déplacent, en conservant leur distance invariable, dans des corps de pompes superposés de section inégale. La capacité comprise entre les deux portions du piston est en libre communication avec l'atmosphère; d'ailleurs le corps du piston A est formé de matières imperméables à la chaleur, telles que briques pilées, etc.

L'air qui alimente la machine est puisé dans l'atmosphère par la partie supérieure du corps de pompe D, et rejeté à l'extérieur par l'orifice *g*, après avoir subi une série de transformations qui l'ont ramené à la pression et à la température qu'il possédait primitivement. On peut donc admettre, comme nous l'avons supposé théoriquement, que c'est toujours la même masse d'air qui parcourt le cycle d'Ericcson.

Suivons maintenant la série des opérations sur le diagramme du cycle (*fig.* 24) et en même temps sur la *fig.* 25.

1° Le piston est au bas de sa course et commence à monter. Occupons-nous seulement de ce qui se passe au-dessous du

(¹) *Voir* VERDET, *Théorie mécanique de la chaleur*, t. Iᵉʳ, p. 143.

piston A (*fig.* 25); la soupape *b* s'ouvre, et une certaine quantité de gaz fournie par le réservoir F, où la pression est sensiblement constante et égale à P, passe dans le corps de pompe B à travers les toiles métalliques G, et leur emprunte la quantité de chaleur nécessaire pour s'élever de la tempéra-

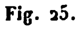
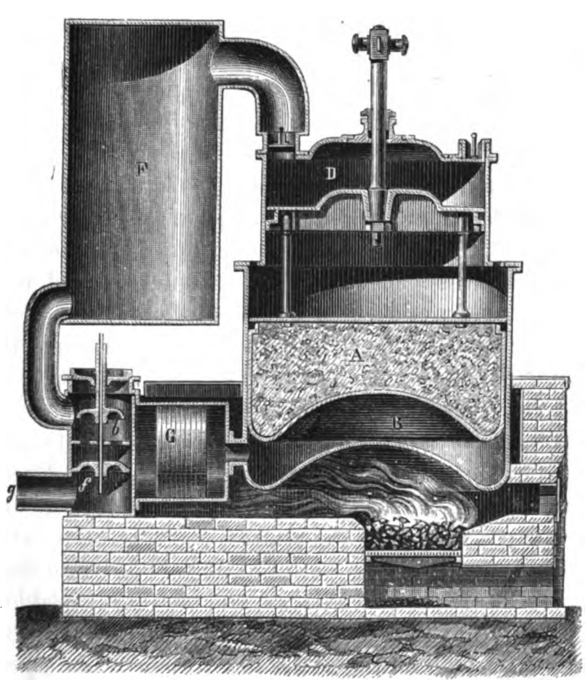


Fig. 25.



ture t_2 du réservoir à la température t_1 qui règne au-dessous du piston A.

Sur le diagramme (*fig.* 24), le point figuratif se déplace de N en M; le travail exécuté par le gaz est positif, c'est-à-dire moteur.

2° Le piston achève de monter (*fig.* 25); la soupape *b* s'est fermée, et l'on admet (¹) que la rapidité de la marche est ré-

---

(¹) Cette hypothèse n'est certainement pas rigoureuse; certains auteurs

glée, de sorte que toute la chaleur qui passe dans le corps de pompe B pendant cet intervalle est employée à produire l'expansion du gaz, sans changer sa température. Le point figuratif se meut de M en P (*fig.* 24) suivant l'isotherme à température t_1. Le temps pendant lequel la soupape *b* est demeurée ouverte est réglé de telle sorte que, quand le piston est au haut de sa course, la pression de cet air est réduite à la valeur *p* de la pression atmosphérique.

3° Le piston descend; la soupape *f* (*fig.* 25) s'ouvre, et le gaz, s'échappant à l'extérieur sous la pression constante de l'atmosphère, se refroidit à travers les toiles métalliques G, de t_1 à t_2. Le travail exécuté par lui sur le piston A est résistant; le point figuratif va de P en Q.

4° Dans la troisième phase (*fig.* 24), c'est-à-dire tandis que le piston descend, de l'air s'est introduit de l'extérieur dans l'espace vide laissé au-dessus du piston D; quand le piston remonte (phases 1 et 2), ce gaz est refoulé dans le réservoir F, et conserve sensiblement sa température en passant de la pression extérieure *p* à la pression P, grâce à la large surface offerte par le réservoir au refroidissement du gaz; celui-ci exerce un travail négatif sur la face supérieure du piston D. Sur le diagramme, le point figuratif revient de Q en N (*fig.* 25).

Observons que la section *s* du corps de pompe D doit être à la section S du corps de pompe A comme $1 + \alpha t_2$ est à $1 + \alpha t_1$; de la sorte, la masse totale de gaz contenue dans l'appareil, à la fin de chaque cycle, a une valeur invariable. D'ailleurs, la pression P dans le réservoir est à la pression *p* de l'atmosphère comme la capacité totale du corps de pompe A est à la portion de cette capacité remplie par le gaz, au moment où la soupape B se ferme.

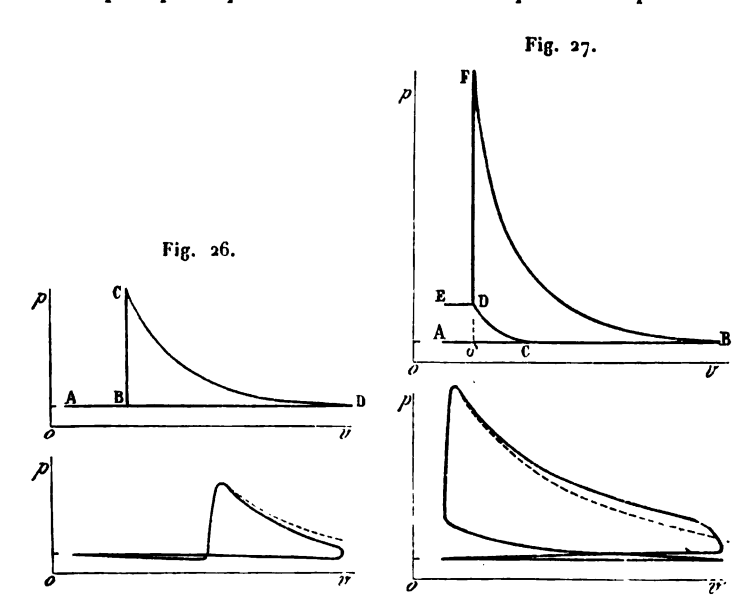
MOTEURS A GAZ TONNANT. — Depuis quelques années, on emploie beaucoup dans l'industrie des moteurs dans lesquels on

---

admettent, ce qui est assez éloigné de l'exacte vérité, que, dans cet invervalle, le gaz se détend à chaleur constante. Alors le cycle d'Ericcson est formé de deux portions d'adiabatiques reliées par des portions de parallèles à l'axe des volumes, et l'on démontre que le régénérateur C ne sert à rien (voir *Théorie mécanique de la chaleur* de Zeuner, p. 206).

supprime toute source de chaleur extérieure. La chaleur transformée en travail est empruntée à la combustion d'un mélange détonant de gaz d'éclairage et d'air.

Voici, par exemple, le cycle réalisé dans le moteur Lenoir. Un piston mobile dans un corps de pompe aspire le mélange tonnant sous la pression constante de l'atmosphère; la communication avec l'extérieur étant interceptée, le gaz est enflammé et il détone. On peut admettre que l'explosion est assez rapide pour qu'au moment où elle se produit la pression



seule du mélange gazeux se trouve augmentée, le volume restant sensiblement constant. Les gaz se détendent ensuite à chaleur constante en produisant du travail, et ils sont enfin refroidis sous pression constante avant d'être rejetés dans l'atmosphère. La *fig.* 26 représente, d'après M. Witz (¹), ce cycle théorique d'opérations et en regard le diagramme pratique relevé directement sur un moteur Lenoir. Les *fig.* 27,

(¹) Witz, *Étude sur les moteurs à gaz tonnant* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXX; 1883).

28 et 29 se rapportent de même aux machines à gaz tonnant de Otto, de Siemens et de Otto et Langen et montrent bien dans quelles limites un cycle théorique donné peut être actuellement réalisé dans l'industrie.

Les opérations qui se produisent dans un moteur à gaz tonnant ne sont pas entièrement réversibles, puisqu'elles comprennent un phénomène essentiellement irréversible, celui de l'explosion. Elles ne constituent pas non plus un cycle fermé proprement dit, car l'explosion a pour résultat de substituer au mélange tonnant un nouveau mélange gazeux dans lequel les gaz carburés et l'oxygène de l'air ont été rem-

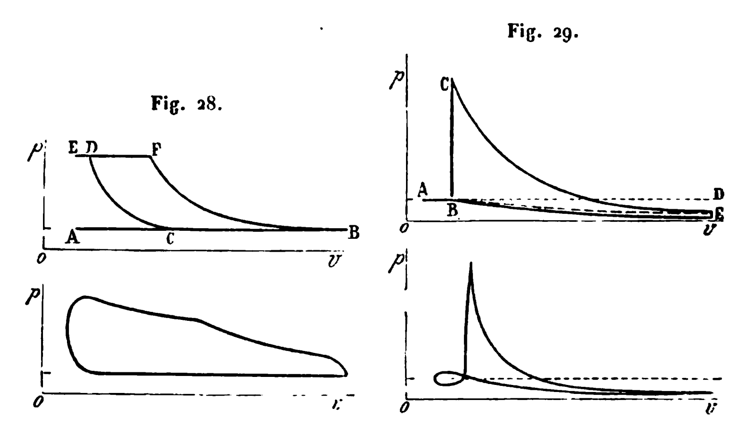


Fig. 28. Fig. 29.

placés par de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. Il n'y a donc pas identité de composition des gaz au commencement et à la fin d'un cycle d'opérations, comme cela avait lieu dans les machines à air chaud. On observera toutefois qu'il reviendrait au même d'introduire dans le cylindre, au lieu du mélange tonnant, les gaz résultant de la combustion, pourvu qu'une source de chaleur extérieure fournît subitement à ces gaz la chaleur qui s'y dégage par le fait de l'explosion. Alors le cycle se trouverait fermé, et le principe de l'équivalence serait directement applicable dans les mêmes conditions que précédemment. Il le deviendra donc à la condition de considérer la chaleur dégagée par l'explosion comme empruntée à une source extérieure.

Le mélange gazeux, riche en vapeur d'eau, n'obéit pas rigoureusement aux lois des gaz parfaits, et le calcul de l'effet théorique des machines à gaz tonnant comporte trop d'éléments d'incertitude pour que nous nous y arrêtions ici. Il nous suffira de dire que, d'après M. Witz, le coefficient économique des machines actuellement construites varie des 0,28 aux 0,46 de celui qui correspondrait au cycle de Carnot dans les mêmes limites de température.

CYCLE RÉALISÉ DANS LES MACHINES A VAPEUR. — Nous ne considérerons que le cas d'une machine à vapeur à simple effet, fonctionnant avec détente et condensation. Voici quel est le cycle des transformations subies par l'eau :

1° Puisée dans le condenseur à la température t_2, elle est échauffée dans la chaudière jusqu'à la température t_1 d'ébullition, et subit ainsi une faible augmentation de volume. Le point figuratif décrit la ligne MN (*fig.* 30).

2° L'eau est vaporisée à t_1 dans la chaudière, et introduite dans le corps de pompe, où elle agit d'abord à pleine pression. Le point figuratif se déplace de N en R.

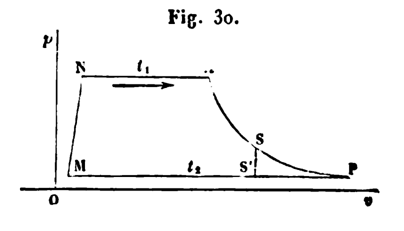


Fig. 30.

3° Le corps de pompe est isolé de la chaudière, et la détente se produit sans variation de chaleur. Nous supposerons qu'elle continue jusqu'à ce que le corps de pompe contienne un mélange de liquide et de vapeur à la température t_2 du condenseur. Le point figuratif parcourt l'arc RP.

4° Enfin on refoule le mélange dans le condenseur, à température constante t_2, jusqu'à le ramener entièrement à l'état liquide, sous son volume initial. Le point figuratif revient de P en M.

Le cycle considéré est réversible pourvu que le liquide et sa vapeur ne se trouvent jamais en contact qu'avec des corps dont la température diffère infiniment peu de la leur, c'est-à-dire pourvu que l'eau s'échauffe de t_2 à t_1 aux dépens de

corps possédant toujours une température égale à la sienne, et que la détente s'effectue dans un corps de pompe imperméable à la chaleur.

Ces diverses conditions ne sont pas réalisées dans la pratique, même d'une manière approximative. L'eau, puisée dans le condenseur à la température t_2, est portée brusquement dans la chaudière où elle s'échauffe jusqu'à la température t_1 aux dépens de corps dont la température diffère beaucoup de la sienne; et, d'autre part, on ne peut pousser la détente aussi loin que nous l'avons supposé, car il faudrait attribuer au corps de pompe un volume par trop grand : on se borne à amener le mélange de liquide et de vapeur jusqu'à un certain volume OS inférieur à OP; sa température t' est alors supérieure à la température t_2 du condenseur avec lequel on le met subitement en relation. Pour ces divers motifs, le cycle des machines réelles n'est pas réversible.

Nous nous proposons de calculer le coefficient économique d'une machine à vapeur réversible réalisant le cycle MNRPM. Pour cela, il faut évaluer : 1° la quantité de chaleur absorbée de M en N et de N en R, ce qui ne présente aucune difficulté. En effet, de M en R l'eau absorbe sa chaleur de vaporisation totale entre t_2 et t_1

$$Q = C(t_1 - t_2) + L_1. \tag{1}$$

2° Mais il faut évaluer aussi la quantité de chaleur restituée de P en M.

Pour cela nous observerons que de R en P la vapeur se détend suivant une ligne adiabatique (1), et avec condensation partielle.

---

(1) Il serait très intéressant d'avoir l'équation des lignes adiabatiques RP, relatives à un mélange de liquide et de vapeur. M. Rankine (*A Manual of the Steam Engine*, p. 385) a proposé la forme de fonction $pv^n = \text{const.}$ avec $n = 1,111$, et M. Grashof a plus tard admis la même formule avec $n = 1,140$ (*Bulletin de la Société des Ingénieurs allemands*, t. VIII, p. 151).

M. Zeuner (*Théorie mécanique de la chaleur*, p. 330) établit que l'on peut, dans la limite des mélanges pratiques d'eau et de vapeur, faire usage de la formule de Rankine, à la condition de donner à n une valeur variable $n = 1,035 + 0,100\,x$; x désigne la proportion initiale de vapeur dans le mé-



Soit x le poids de vapeur non condensée : la quantité de chaleur restituée de P en M est

$$(2) \qquad Q = xL_2,$$

et le coefficient économique est

$$(3) \qquad \frac{Q-Q'}{Q} = \frac{C(t_1-t_2)+L_1-xL_2}{C(t_1-t_2)+L_1}.$$

Pour déterminer x, on se fondera sur ce que le cycle considéré est réversible ; par suite, d'après le principe de Carnot,

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

On a approximativement, pour le terme de l'intégrale correspondant à la portion MN du cycle,

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{C\,dT}{T} = C \log \frac{T_1}{T_2}$$

et, rigoureusement, pour les termes correspondant à NR et PM,

$$\frac{L_1}{T_1} \text{ et } \frac{-xL_2}{T_2};$$

le terme qui se rapporte à RP est nul, puisque cette ligne est adiabatique ; x est donc déterminé par la relation

$$(4) \qquad C \log \frac{T_1}{T_2} \div \frac{L_1}{T_1} - \frac{xL_2}{T_2} = 0.$$

L'expression du coefficient économique devient, quand on y remplace x par sa valeur tirée de l'équation (4),

$$\frac{Q-Q'}{Q} = \frac{L_1 \dfrac{T_1-T_2}{T_1} + C\left(T_1 - T_2 - T_2 \log \dfrac{T_1}{T_2}\right)}{L_1 + C(T_1-T_2)}.$$

---

lange. Pour $x = 1$, c'est-à-dire quand la vapeur est primitivement saturée, $n = 1,135$. C'est sensiblement la valeur donnée par M. Grashof. La valeur donnée par M. Rankine correspondrait à $x = 0,76$.

Le calcul montre que la valeur ainsi obtenue se rapproche beaucoup du coefficient économique maximum; mais, dans la pratique des machines à vapeur, on s'en écarte davantage, par suite de la perte de travail correspondant à l'aire SS′P, supprimée par la détente incomplète et des pertes de chaleur inévitables. Jamais, dans les bonnes machines, cet écart ne dépasse 25 pour 100.

Les anciens calculs, faits en admettant que la détente de la vapeur n'amène pas de condensation partielle, et en appliquant à la vapeur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, avaient d'abord conduit les mécaniciens à attribuer au coefficient économique des machines à vapeur une valeur trop faible, inférieure même de beaucoup au résultat des expériences que M. Hirn a faites pour évaluer directement ce coefficient sur les machines industrielles.

Pour tout ce qui concerne la description des machines, nous renverrons le lecteur aux Traités spéciaux de Mécanique appliquée.

CHAPITRE VI.

THÉORIE DES GAZ. HYPOTHÈSES SUR LA CONSTITUTION MÉCANIQUE DES CORPS.

THÉORIE DES GAZ.

HISTORIQUE. — Jusqu'ici nous n'avons introduit aucune hypothèse en Thermodynamique : nous nous sommes bornés à énoncer et appliquer deux principes généraux fondés sur l'expérience. En particulier, nous avons accepté l'équation caractéristique

$$F(p, v, t) = 0 \tag{1}$$

comme définissant l'état d'un corps, sans nous préoccuper d'attribuer à cette équation (1) une signification mécanique quelconque. Pour aller plus loin, il faudrait tout au moins connaître la forme de la fonction F, sur laquelle nous n'avons que des renseignements fort incomplets.

On parvient à interpréter mécaniquement l'équation carac-

téristique des gaz parfaits à l'aide de certaines hypothèses dont la première idée est due à Daniel Bernoulli (¹).

La théorie de Bernoulli était depuis longtemps oubliée quand elle a été reprise par Herapath (²), Joule (³) et Krönig (⁴). Elle a reçu de Clausius (⁵) et de Maxwell (⁶) ses derniers perfectionnements.

Elle consiste essentiellement à considérer les gaz comme formés de molécules fort petites par rapport à la valeur moyenne de la distance qui les sépare, et animées de vitesses de translation considérables de direction quelconque. Cette direction varie de molécule à molécule, de telle sorte que, dans une masse de gaz comprenant un grand nombre de molécules, il n'y a pas de direction favorisée.

On admet encore qu'il n'y a d'action réciproque sensible entre deux molécules gazeuses que quand la distance de leurs centres est excessivement petite, soit que leur action résulte d'un véritable choc ou qu'elle s'exerce réellement à distance, mais d'après une loi de variation extrêmement rapide, ce qui revient à peu près au même. Les chocs de molécule à molécule ou de molécule à paroi solide fixe s'effectuent conformément

---

(¹) DANIEL BERNOULLI, *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum Commentarii*, p. 200; Argentorati, 1738.

« Finge itaque vas cylindricum verticaliter positum, atque in illo operculum mobile, cui pondus P super incumbat : contineat cavitas corpuscula minima motu rapidissimo hinc inde agitata : sic corpuscula, dum impingunt in operculum idemque suis sustinent impetibus continue repetis fluidum componunt elasticum quod remoto aut diminuto pondere P sese expandit : quod eodem aucto condensatur, et quod in fundum horizontalem haud aliter gravitat, ac si nulla virtute elastica esset præditum : sive enim quiescant cospuscula sive agitentur, non mutant gravitatem, ita ut fundum tum pondus tum elasticitatem fluidi sustineat. Tale igitur fluidum....... substituemus aeri. »

Bernoulli exprime catégoriquement l'idée que la chaleur consiste dans le mouvement d'agitation des particules, et que la quantité de chaleur contenue dans l'air est proportionnelle à son élasticité.

(²) HERAPATH, *Account on the Origin, the Laws, and Phenomena of the Heat* (*Annals of Philosophy*, 2ᵉ série, t. Iᵉʳ).

(³) JOULE, *Philosophical Magazine*, 4ᵉ série, t. XIV, p. 211.

(⁴) KRÖNIG, *Annales de Poggendorff*, t. XCIX, p. 315; 1865.

(⁵) CLAUSIUS, *Mémoires sur la Théorie mécanique de la chaleur*, traduits par Folie, t. II.

(⁶) MAXWELL, *Philosophical Magazine*, 4ᵉ série, t. XXXII et XXXV.

au principe de la conservation de l'énergie, de telle sorte que la somme des forces vives de toutes les molécules demeure constante. La force vive afférente à une molécule peut d'ailleurs être décomposée en force vive de translation, obtenue en multipliant la masse m de la molécule par le carré de la vitesse de translation de son centre de gravité, et force vive vibratoire, relative aux mouvements intérieurs dont la molécule est le siège.

Dans une masse gazeuse à température invariable, il doit s'établir incessamment, par les chocs des molécules, des transformations de force vive de translation en force vive vibratoire, et inversement : mais, à cause du nombre immense de molécules comprises dans la plus petite masse de gaz en équilibre accessible à l'expérimentation, il doit toujours s'établir une compensation exacte entre les deux sortes de transformations inverses. Chacune des deux parties dont se compose la force vive, dans un gaz en équilibre, peut donc être considérée séparément comme constante.

LOI DE MARIOTTE. — D'après ce qui précède, on peut faire abstraction des chocs qui s'exercent entre les molécules, quand on veut se borner à trouver l'effet produit par les gaz sur une paroi que l'on maintient immobile, et sur laquelle les molécules gazeuses viennent se heurter. On peut d'ailleurs substituer aux chocs des molécules contre une paroi plane une pression uniformément répartie sur toute la surface de celle-ci, et dont nous allons déterminer la valeur. Nous supposerons le volume propre des molécules absolument négligeable.

Considérons d'abord le cas d'une molécule unique. Soient m sa masse, u sa vitesse de translation au moment où elle vient choquer normalement une paroi; on a, à chaque instant, pendant que le choc s'effectue, et en désignant par f la pression exercée par la molécule,

$$m\frac{du}{dt} = f \quad \text{ou} \quad m\,du = f\,dt.$$

Par l'effet du choc la vitesse de la molécule passe de $+u$ à $-u$.

Désignons par $\mathfrak{F}$ la force moyenne qu'il faudrait appliquer en sens contraire sur la paroi, pendant la durée θ du choc, pour la maintenir en équilibre.

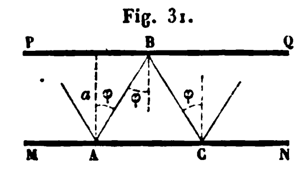
On a

$$\mathfrak{F}\theta = \int_{-u}^{+u} f\,dt = \int_{-u}^{+u} m\,du = 2mu.$$

Le produit de la pression moyenne par la durée du choc est égal au double de la quantité de mouvement de la molécule.

Passons au cas où la direction de la vitesse de translation u fait un angle φ avec la normale à la paroi; la molécule conserve sans variation la composante de sa vitesse parallèle à la paroi, mais la composante normale change de signe. Il faut donc, dans l'équation précédente, remplacer u par $u\cos\varphi$.

Fig. 31.



Nous pouvons supposer le gaz enfermé entre deux parois parallèles dont la distance est a (*fig.* 31); alors la molécule, qui a heurté une première fois la paroi en A, sous l'angle d'incidence φ, reviendra la heurter une seconde fois en C sous le même angle, après avoir parcouru un espace $\text{ABC} = \frac{2a}{\cos\varphi}$ et au bout d'un temps $\frac{2a}{u\cos\varphi}$; le nombre des chocs qu'elle effectuera par seconde sera donc $\frac{u\cos\varphi}{2a}$, et la quantité de mouvement perdue par cette molécule unique sera

$$m.2u\cos\varphi\,\frac{u\cos\varphi}{2a} = \frac{mu^2\cos^2\varphi}{a}.$$

Pour l'ensemble des molécules comprises entre les deux parois et venant heurter la paroi MN dans un espace égal à l'unité de surface, on aura de même une perte de quantité de mouvement

$$\sum \frac{mu^2\cos^2\varphi}{a}.$$

Soit maintenant p la force qu'il faut appliquer en sens contraire sur l'unité de surface de la paroi pour la maintenir en équilibre; on a, pour l'unité de temps,

$$p.1 = \sum \frac{mu^2 \cos^2\varphi}{a}.$$

Il reste à évaluer la somme Σ.

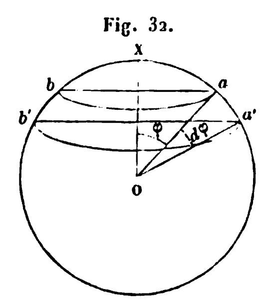
Nous avons admis que les molécules gazeuses sont animées de vitesses différentes en grandeur et en direction; mais, leur nombre étant pour ainsi dire infini dans la plus petite masse de gaz accessible à l'expérience, on peut sans inconvénient leur attribuer à toutes la même vitesse moyenne u. De plus, on exprimera que les vitesses des molécules sont également distribuées dans toutes les directions ([2]), et l'on parviendra ainsi à une évaluation rigoureuse de Σ.

Mais nous pouvons introduire dans le calcul une simplification considérable, grâce à la conception suivante, due à Krönig. Soit n le nombre des molécules comprises dans l'unité de volume; nous substituerons au mouvement réel des molécules

---

([1]) D'un point quelconque O pris au sein de la masse gazeuse comme centre, décrivons une sphère ayant l'unité pour rayon (*fig.* 32). La zone $aba'b'$, comprise entre les directions qui font, avec la normale OX à la paroi, les angles φ et $\varphi + d\varphi$, embrasse un certain nombre de molécules dont la vitesse actuelle est dans la direction des rayons. Le nombre ν de ces molécules est au nombre total n de molécules, comprises actuellement dans la sphère, comme le volume élémentaire $O\,a\,b\,a'\,b'$ est au volume de la sphère, ou encore comme la surface de la zone est à la surface de la sphère entière

Fig. 32.



$$\frac{\nu}{n} = \frac{2\pi \sin\varphi\, d\varphi}{4\pi} = \frac{1}{2}\sin\varphi\, d\varphi.$$

On a, pour valeur de p, d'après l'équation (1),

$$p = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \nu \frac{mu^2\cos^2\varphi}{a} = \frac{nmu^2}{a}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\varphi \sin\varphi\, d\varphi = \frac{1}{3}\frac{nmu^2}{a}.$$

gazeuses un mouvement s'exécutant dans trois directions rectangulaires choisies arbitrairement, mais de façon que l'une de ces directions soit normale à la paroi que l'on considère et que chaque molécule conserve une vitesse égale à u : le nombre des molécules qui se meuvent normalement à cette paroi sera $\frac{n}{3}$; les $\frac{2n}{3}$ autres molécules se meuvent parallèlement à la paroi et n'ont aucune influence sur la pression exercée. Chacune des $\frac{n}{3}$ molécules agissantes fournit alors à la somme Σ l'élément $\frac{mu^2}{a}$, et l'on a

$$p = \frac{1}{3}\,\frac{nmu^2}{a}, \quad pa = \frac{1}{3}nmu^2.$$

Cette expression concorde avec le résultat du calcul rigoureux.

Supposons maintenant que l'on raréfie ou que l'on comprime le gaz entre les deux plans, dont nous pouvons, pour plus de simplicité, prendre la distance a égale à 1. Nous appellerons toujours p la pression exercée par le gaz sur l'unité de surface de la paroi MN (*fig.* 31). Le nombre n de molécules, qui occupaient primitivement un volume égal à 1, occupe maintenant un volume égal à v, correspondant à une portion de surface de la paroi MN numériquement égale à v. On a donc, pour valeur de la pression exercée sur cette surface,

(1) $$pv = \tfrac{1}{3}nmu^2 = \text{const.}$$

puisque n, m et u sont des quantités constantes pour un même gaz; c'est justement l'expression de la loi de Mariotte.

LOI DU MÉLANGE DES GAZ. — Considérons maintenant un mélange de plusieurs gaz. Soient m' et m'' les masses, u' et u'' les vitesses moyennes de translation appartenant à une molécule de chacun d'eux; n' et n'' les nombres de molécules de chaque espèce contenues dans l'unité de volume du mélange : les masses de gaz mélangées sont donc $n'm'$ du premier et $n''m''$ du second. En répétant le raisonnement qui précède, on trouvera

$$pv = \tfrac{1}{3}n'm'u'^2 + \tfrac{1}{3}n''m''u''^2$$

ou, en désignant par p' et p'' les pressions qui seraient exercées individuellement par chacun des deux gaz occupant seul le volume total v,

$$pv = p'v + p''v, \quad p = p' + p''.$$

C'est la loi ordinaire du mélange des gaz.

LOI DE GAY-LUSSAC. — Les lois précédentes ont été établies comme conséquences nécessaires de notre hypothèse sur la constitution des gaz et des principes de la Mécanique. Nous n'avons encore rien spécifié sur la manière dont la vitesse moyenne des molécules dépend de la température. Or la loi de Gay-Lussac, que nous considérons comme une propriété caractéristique des gaz, est exprimée par la formule

$$pv = \frac{1}{273} p_0 v_0 \mathrm{T}.$$

En remplaçant pv par sa valeur tirée de l'équation (1), on a

$$\frac{1}{3} nmu^2 = \frac{1}{273} p_0 v_0 \mathrm{T}. \tag{2}$$

L'équation (2) exprime que la force vive moyenne mu^2 du mouvement de translation d'une molécule gazeuse est proportionnelle à la température T du gaz, comptée à partir de — 273°C. Désignons par u_0 la vitesse à zéro centigrade : on aura donc en général

$$u = u_0 \sqrt{\frac{\mathrm{T}}{273}}.$$

VITESSE MOYENNE DU MOUVEMENT DE TRANSLATION DES MOLÉCULES. — Pour une masse de gaz égale à 1^{gr}, on a $nm = 1$. Soit δ la densité du gaz prise par rapport à l'air; remplaçons dans l'équation (2) les quantités littérales par leurs valeurs dans le système C.G.S.,

$$p_0 = 1033,3.980,89^{\mathrm{dynes}}, \quad v_0 = 773^{\mathrm{cc}},3, \quad \mathrm{T} = 273 + t;$$

nous aurons, pour la valeur u_0 de la vitesse de translation moyenne à la température 0° C.,

$$u_0 = \sqrt{\frac{3.1033,3.980,89.773,3}{\delta}} = 48490\sqrt{\frac{1}{\delta}}.$$

Ce résultat est exprimé en centimètres.

La vitesse u_0 varie en raison inverse de la racine carrée de la densité, et sa valeur numérique pour les gaz communs, exprimée en mètres, est la suivante :

	m
Air	485
Oxygène	461
Azote	492
Hydrogène	1848

CHEMIN MOYEN D'UNE MOLÉCULE. — D'après l'énormité de ces nombres, on serait porté à penser que la diffusion des gaz s'exécute d'une manière en quelque sorte instantanée; mais il faut remarquer que le chemin parcouru en ligne droite par une molécule est seulement l'espace qu'elle franchit entre deux chocs consécutifs. On est ainsi conduit à chercher combien de chocs une molécule éprouve en moyenne dans l'unité de temps.

Nous ne suivrons pas M. Clausius (1) dans les calculs un peu longs qu'entraîne cette recherche, fondée sur la considération des probabilités. En voici le résultat : la longueur moyenne l du chemin d'une molécule est au rayon ρ de la sphère dans laquelle son action peut s'exercer (2) comme l'espace total occupé par le gaz est au volume réellement rempli par les sphères d'action des molécules. Puisqu'il y a n molécules dans l'unité de volume, le volume afférent à une molécule est $\frac{1}{n}$; le volume de la sphère d'action est $\frac{4}{3}\pi\rho^3$, et l'on a

$$\frac{l}{\rho} = \frac{1}{n\frac{4}{3}\pi\rho^3} \quad \text{ou} \quad nl = \frac{3}{4\pi\rho^2}.$$

Pour préciser, M. Clausius suppose le rapport $\frac{1}{n\frac{4}{3}\pi\rho^3}$ égal à 1000, par exemple; dans ce cas, le chemin moyen serait égal à 62 fois la distance moyenne de 2 molécules, c'est-à-dire à une quantité bien inférieure aux dernières quantités mesurables.

(1) Voir *Mémoires sur la Théorie mécanique de la chaleur*, traduction Folie, t. II.

(2) Si l'on considère les molécules gazeuses comme des solides agissant au contact, c'est le rayon même de la molécule.

Il faut remarquer que le nombre des molécules qui parcourent en ligne droite une longueur supérieure au chemin moyen est inférieur à celui des molécules qui parcourent un chemin moindre, dans le rapport de 0,3679 à 0,6321. L'excès du nombre des molécules à faible parcours est compensé par la moindre étendue de leur excursion. Il n'y a qu'un nombre infiniment petit de molécules qui puissent atteindre, en une fois, un point distant, d'une quantité mesurable, de leur position initiale.

FORCE VIVE DU MOUVEMENT VIBRATOIRE. — Nous avons distingué la force vive du mouvement moléculaire des gaz en force vive de translation des molécules et force vive du mouvement interne ou mouvement vibratoire (vibration, rotation, etc.). On arrive à déterminer le rapport des deux sortes de forces vives à l'aide des considérations suivantes.

Soient $2H$ la force vive totale de l'unité de masse du gaz, $2K$ la force vive du mouvement de translation.

Quand on échauffe le gaz à volume constant, la force vive totale de l'unité de volume subit un accroissement

$$dH = cE\,dT;$$

et, comme on suppose H nul pour $T = 0$, et c sensiblement constant, on a

$$H = cET.$$

D'ailleurs l'équivalent mécanique de la chaleur E, évalué en fonction des chaleurs spécifiques des gaz parfaits, est (p. 37).

$$E = \frac{1}{273}\frac{p_0 v_0}{C - c} = \frac{pv}{T(C - c)}.$$

Substituant cette valeur dans l'expression de H, on a définitivement

$$H = \frac{c}{C - c}pv. \qquad (3)$$

D'autre part, nous avons démontré que la demi-force vive K du mouvement de translation a pour valeur

$$K = n\frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2}pv. \qquad (4)$$

Des équations (3) et (4) on tire le rapport $\frac{K}{H}$

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{C}{c} - 1\right). \tag{5}$$

Ce rapport ne dépend que du quotient $\frac{C}{c}$ des deux chaleurs spécifiques, sur lequel la théorie ne nous apprend rien; mais l'expérience établit qu'il est le même pour tous les gaz simples communs. On a en moyenne pour ceux-ci

$$\frac{K}{H} = 0,6315.$$

Ce rapport est indépendant de la pression et de la température.

Toutes les relations établies précédemment entre les forces vives de translation des gaz simples subsistent donc pour les forces vives totales H des mêmes gaz.

NOMBRE DES MOLÉCULES D'UN GAZ. — Les chocs qui se produisent de molécule à molécule, dans une masse gazeuse, ont pour effet d'égaliser les forces vives moléculaires individuelles. Dans un mélange gazeux on aura donc, en désignant par m, m', ... les masses, par u, u', ... les vitesses de translation correspondantes des diverses sortes de molécules,

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{m'u'^2}{2} = \ldots \tag{6}$$

De plus, on sait que, pour un gaz quelconque, le produit $\frac{mu^2}{2}$ est proportionnel à la température T; et l'expérience apprend que le mélange de plusieurs gaz à la même température n'est accompagné d'aucune évolution calorifique. Il faut en conclure que les vitesses de translation u, u' des molécules de diverses espèces ne sont pas modifiées par le fait du mélange, et que l'égalité exprimée par l'équation (6) a lieu entre les vitesses de translation propres aux molécules des gaz séparés.

Soient $n, n', \ldots$ les nombres de molécules contenues dans l'unité de volume des divers gaz, sous une même pression p, celle de l'atmosphère par exemple ; on a, d'après l'équation (1) (p. 144),

$$pv = \tfrac{1}{3} nmu^2 = \tfrac{1}{3} n' m' u'^2 = \ldots,$$

ou, en tenant compte de l'équation (6),

$$n = n' = \ldots.$$

Ainsi tous les gaz ont, sous le même volume, le même nombre de molécules ; le rapport des densités des divers gaz est celui des poids d'une molécule de chacun d'eux.

INTERPRÉTATION DE LA LOI DE DULONG ET PETIT. — Nous avons annoncé que tous les gaz simples très éloignés de leur point de liquéfaction, c'est-à-dire obéissant aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, possèdent, à volume égal, la même chaleur spécifique sous pression constante. Puisqu'un même volume de ces divers gaz contient le même nombre de molécules, on peut dire que la chaleur spécifique d'une de ces molécules est la même pour tous. La troisième colonne du Tableau de la page 84 du 2e Fascicule se rapporte à ces *chaleurs spécifiques atomiques*.

L'absorption de chaleur d'où résulte pour un gaz une élévation de température de 1° a pour effet d'accroître : 1° la vitesse de translation u des molécules ; 2° la force vive du mouvement vibratoire.

Pour tous les gaz qui obéissent à la loi de Mariotte, on a $pv = \frac{1}{3} nmu^2$, c'est-à-dire que la force vive du mouvement de translation, correspondant à une unité de volume, est la même pour tous à la même température. Nous avons démontré [équation (5)] que le rapport de la force vive de translation à la force vive totale ne dépend que du rapport $\frac{C}{c}$, qui est le même pour tous les gaz simples ; pour ceux-ci, la force vive totale est donc aussi la même.

Examinons maintenant le cas des gaz composés formés sans condensation. Nous avons vu que pour ceux-ci la chaleur spécifique atomique se conserve dans la combinaison. Or, puisque

le volume du composé est égal à la somme des volumes des composants, le nombre des particules constituantes ([1]) contenues dans l'unité de volume demeure le même : la force vive totale du mouvement de translation, et par suite la force vive de translation individuelle de chaque particule, ne sont pas changées; enfin la force vive vibratoire demeure aussi la même, puisque le rapport des deux forces vives ne dépend que du rapport $\frac{C}{c}$, qui est, pour ces gaz, le même que pour les gaz simples. Ainsi s'explique la conservation de la chaleur spécifique atomique.

Il n'en est pas de même pour les gaz formés avec condensation. Alors, en effet, le nombre des particules constituantes contenues dans l'unité de volume est plus grand que pour les gaz simples composants; comme d'ailleurs la force vive totale de translation, relative à l'unité de volume, conserve la même valeur que pour les gaz simples, la force vive de translation afférente à une particule unique diminue; mais nous avons vu (2e Fasc., p. 85) que, quand les gaz composés obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, les gaz simples composants conservent leur chaleur spécifique dans la combinaison; et, puisque la force vive du mouvement de translation K a diminué, il faut que la force vive vibratoire H ait augmenté d'une quantité équivalente, c'est-à-dire que $\frac{c}{C-c}$ augmente, ou que $\frac{C}{c}$ se rapproche de l'unité. C'est en effet ce que l'expérience enseigne, et ce que l'on trouve en calculant le rapport de C observé et de c déduit de l'expression

$$C - c = \frac{1}{E}\,\frac{1}{273}p_0 v_0, \tag{7}$$

fournie par le principe de l'équivalence.

Atomes et molécules. — Volumes atomiques. — Nous avons démontré que tous les gaz, simples ou composés, ont le même

---

([1]) *Voir* plus bas la distinction à établir entre ces particules ou atomes et les molécules du gaz composé.

nombre de molécules par unité de volume. Il résulte de là que, si l'on considère deux gaz simples combinés sans condensation, comme le chlore et l'hydrogène par exemple, on est obligé de considérer une molécule unique d'hydrogène ou de chlore comme formée de deux *atomes*, et la molécule d'acide chlorhydrique comme résultant de l'union d'un atome d'hydrogène et de un atome de chlore. Ces gaz sont *diatomiques*.

Pour deux gaz qui se combinent avec condensation, comme l'hydrogène et l'oxygène, les choses se passent d'une manière différente, et une molécule d'eau réunit 2 atomes d'hydrogène et 1 d'oxygène. La vapeur d'eau est donc un gaz *triatomique*; l'ammoniaque est *tétratomique*, etc.

Les chimistes qui adoptent cette manière de voir considèrent certaines vapeurs métalliques comme *monoatomiques* : la vapeur de mercure est de ce nombre. Pour une telle vapeur, considérée à un point assez éloigné de sa liquéfaction pour que ses atomes soient sans action les uns sur les autres, il est naturel de penser que la force vive tout entière du mouvement calorifique est de translation, que la force vive du mouvement vibratoire est nulle. Il doit en être ainsi si l'on ne suppose pas l'atome constitué de parties susceptibles de s'éloigner ou de se rapprocher les unes des autres : un tel atome n'est ni compressible ni dilatable, et il ne peut osciller qu'à la condition d'être soumis à des forces attractives émanant d'autres atomes. Ainsi, pour les gaz monoatomiques, on devrait avoir

$$K = H,$$
$$\frac{C}{c} = \frac{5}{3} = 1,666.$$

M. Kundt (¹) a mesuré la vitesse du son dans la vapeur de mercure et a obtenu ainsi, pour le rapport $\frac{C}{c}$, précisément la valeur imposée par la théorie.

Diverses formules ont été proposées pour calculer *a priori* la valeur de $\frac{C}{c}$ pour un gaz polyatomique, d'après son degré

(¹) Kundt et Warburg, *Pogg. Ann.*, t. CLVII, p. 353; 1875.

d'atomicité. Aucune d'elles n'est rigoureusement d'accord avec l'expérience pour les gaz d'un degré élevé d'atomicité ([1]).

Le nombre des atomes réunis dans une molécule est nécessairement un nombre entier; par suite, le poids moléculaire d'un gaz composé doit être la somme de multiples entiers des poids moléculaires des gaz simples constituants (loi des proportions multiples).

On appelle *volume atomique* d'un gaz le quotient de son poids atomique par sa densité. Tous les gaz, ayant sous le même volume le même nombre de molécules, ont des volumes atomiques égaux. Cette relation ne subsiste qu'à la condition de ne pas confondre le poids atomique avec l'équivalent.

FROTTEMENT INTÉRIEUR DANS LES GAZ ([2]). — Considérons une couche de gaz comprise entre deux parois planes parallèles, l'une B immobile, l'autre A glissant dans son propre plan avec une vitesse invariable en grandeur et en direction. Les molécules en contact immédiat avec la paroi A participent à son

---

([1]) MAXWELL (*Journal of the Chem. Soc.*, t. XIII, p. 504) a donné la formule

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{2}{3n + 2E},$$

dans laquelle n représente le nombre d'atomes dans la molécule, E une grandeur toujours positive dépendant des actions réciproques des molécules et qui est nulle pour les gaz parfaits. Boltzmann (*Berichte der Wiener Akad.*, t. LXXIV, 1876) propose la relation

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{2}{p},$$

dans laquelle p est égal à 3 pour un gaz monoatomique, à 5 pour un gaz diatomique, à 5 ou à 6 pour un gaz triatomique, suivant la disposition des atomes dans la molécule. M. Roiti (*Atti della R. Accademia dei Lincei*, 3e série, t. I, 1877) écrit enfin

$$\frac{C}{c} = 1 + \frac{4}{5n},$$

n représentant le nombre d'atomes. Cette dernière formule ne peut évidemment convenir à un gaz monoatomique (voir *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 564 et suiv.).

([2]) La méthode que nous avons adoptée dans l'étude des questions suivantes, relatives à la théorie des gaz, a été exposée avec beaucoup de soin par M. Violle dans un article inséré au *Journal de Physique*, 1re série, t. VI, p. 73 et 175.

mouvement d'entraînement, tandis que celles qui sont en contact avec B sont dans le même état que si A était immobile. Ce fait de l'adhérence des gaz aux parois solides est démontré par l'expérience, et nous l'admettrons sans chercher à l'expliquer.

La masse AB de gaz est dans une sorte d'équilibre mobile; chaque tranche infiniment mince, prise parallèlement aux plans A et B, participe d'autant plus au mouvement d'entraînement qu'elle est plus près de A; à travers un plan quelconque parallèle aux parois passent, dans un temps donné, un certain nombre de molécules, la moitié dans un sens, l'autre dans le sens opposé. Ce passage, résultant du mouvement d'agitation propre du gaz, est accompagné nécessairement d'une perte de force vive pour les molécules qui se rapprochent de la paroi B, d'un gain de force vive pour celles qui se rapprochent de A. C'est ce qui produit le *frottement intérieur* du gaz.

Pour simplifier les calculs, nous admettrons que toutes les molécules gazeuses possèdent leur vitesse moyenne u, et parcourent en ligne droite leur chemin moyen l; de plus nous supposerons que le tiers des molécules se meut dans la direction normale aux plans A et B entre lesquels le gaz se trouve compris. Cette dernière hypothèse, ainsi qu'on l'a vu, conduit à des résultats parfaitement rigoureux en ce qui concerne la pression (1).

Menons à travers la masse gazeuse un plan C parallèle aux plans A et B; les molécules qui, dans leur excursion de lon gueur l, traverseront ce plan sont actuellement comprises entre deux plans D et E parallèles à AB et situés à une distance l en avant et en arrière de C (*fig.* 33).

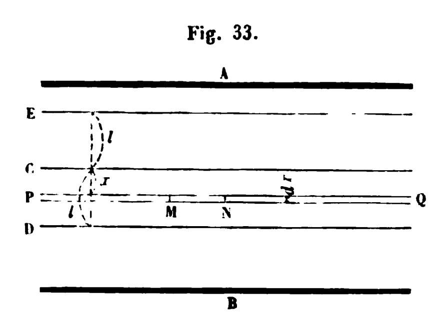
Considérons, en particulier, une couche PQ, située à une distance x du plan C du côté de la paroi immobile, et dans cette couche une portion MN, de section égale à 1; l'élément de volume ainsi déterminé contient $n\,dx$ molécules, dont le tiers se meut avec la vitesse u vers le plan C. Dès que ces molécules avancent, elles sont remplacées par d'autres placées en arrière,

---

(1) Ce mode de raisonnement a été introduit dans la question actuelle par M. Von Lang (*Einleitung in die theoretische Physik*. Braunschweig, 1870).

de telle sorte que la densité du gaz demeure toujours la même en chaque point. Au bout d'un temps $\frac{l}{u}$, toutes les molécules ont progressé d'une longueur l, c'est-à-dire que toutes les molécules, comprises entre les plans C et D et dirigées normalement à C, sont arrivées entre les plans C et E, et ont été rem-

Fig. 33.



placées par des molécules venant de plus loin. Le contingent de molécules fourni par chaque tranche, telle que PQ, et traversant le plan C, se renouvelle donc $\frac{u}{l}$ fois par seconde; on peut dire que dans une seconde l'élément de volume MN envoie pour son compte $\frac{1}{3} n \frac{u}{l} dx$ molécules.

Soient v_0 la vitesse de translation dont le gaz est animé dans le plan C parallèlement au plan, v la vitesse de translation dans la couche PQ. On peut développer v suivant la formule de Maclaurin

$$v = v_0 + x \frac{dv}{dx} + \dots,$$

et, à cause de la petitesse de x, arrêter le développement au second terme. Les molécules parties de la couche PQ vont s'arrêter de l'autre côté du plan à une distance $l - x$, et devront posséder à ce moment une vitesse de translation v'

$$v' = v_0 - (l - x) \frac{dv}{dx}.$$

La quantité de mouvement de chacune d'elles doit donc s'accroître de

$$ml\frac{dv}{dx}.$$

Donc les $\frac{1}{3}n\frac{u}{l}dx$ molécules, envoyées en une seconde par la surface *mn*, absorbent une quantité de mouvement

$$\tfrac{1}{3}mn\frac{u}{l}l\frac{dv}{dx}\,dx = \tfrac{1}{3}mnu\frac{dv}{dx}\,dx.$$

Remarquons maintenant qu'en une seconde le plan C a été traversé par des molécules venant de toute la région CD; la quantité de mouvement absorbée par l'ensemble des molécules qui ont subi le passage est donc

$$\tfrac{1}{3}mnu\frac{dv}{dx}\int_0^l dx = \tfrac{1}{3}mnul\frac{dv}{dx}.$$

Telle est la quantité de mouvement absorbée par seconde et par unité de surface du plan C. On appelle *coefficient de frottement* η le facteur de $\frac{dv}{dx}$ dans cette expression

(8) $$\eta = \tfrac{1}{3}mnul.$$

Nous savons d'ailleurs que

$$nl = \frac{3}{4\pi\rho^2},$$

quantité indépendante de la température et de la pression, et que

$$u = u_0\sqrt{\frac{T}{273}},$$

u_0 désignant la vitesse moyenne des molécules à zéro. La constante de frottement η serait donc indépendante de la pression, et proportionnelle à la racine carrée de la température absolue.

COMPARAISON DE LA THÉORIE ET DE L'EXPÉRIENCE. — CALCUL DU CHEMIN MOYEN D'UNE MOLÉCULE. — Les coefficients de frottement

ont été mesurés, comme nous l'avons vu (T. I[er], 2[e] Fasc., p. 115), par un grand nombre d'expérimentateurs. Voici, par exemple, les nombres donnés par M. O.-E. Meyer pour le coefficient de frottement à zéro exprimés en unité C.G.S. :

Oxygène	0,000223
Air	0,000220
Azote	0,000196
Oxyde de carbone	0,000194
Acide carbonique	0,000168
Hydrogène	0,000098

En admettant ces valeurs comme exactes, on peut calculer la longueur du chemin moyen

$$l = \frac{3\eta}{mnu}$$

d'une molécule de gaz; mn est la masse de l'unité de volume, et les vitesses moyennes u nous sont déjà connues. On exprimera les diverses quantités qui entrent dans cette formule en unités C.G.S. et l'on trouvera ainsi :

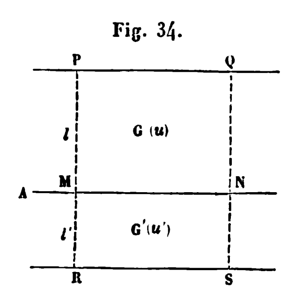
Gaz.	l. cm
Air	0,0000090
Oxygène	0,0000096
Azote	0,0000089
Oxyde de carbone	0,0000089
Acide carbonique	0,0000062
Hydrogène	0,0000169

Pour l'air, sous la pression de 760^{mm}, la valeur de l est à peu près le sixième de la longueur d'onde de la lumière jaune correspondant à la raie D.

En ce qui concerne la loi de variation du coefficient η, l'expérience a parfaitement vérifié qu'il est indépendant de la pression; mais ce coefficient dépend de la température, d'après une loi plus compliquée que ne le fait prévoir la théorie. Il croît avec la température, et les formules empiriques, fournies à cet égard par les divers expérimentateurs, ne sont pas bien d'accord les unes avec les autres.

DIFFUSION DES GAZ (1). — Considérons deux gaz à la même température et à la même pression, séparés par une cloison idéale A (*fig.* 34). Nous pouvons limiter les masses gazeuses qui prennent part actuellement à la diffusion à des épaisseurs l du gaz G, et l' du gaz G'. Prenons dans le plan A une surface MN égale à l'unité et sur laquelle nous appuyons, de part et d'autre, des prismes de hauteur l et l'; $\frac{1}{3}nl$ est le nombre des molécules appartenant au prisme MNPQ qui traverseront la surface MN avec la vitesse moyenne u. Si

Fig. 34.



d'ailleurs le renouvellement des molécules du prisme ne s'opérait que dans le sens PM, il serait complet après une durée $\frac{l}{u}$, et s'effectuerait $\frac{u}{l}$ fois par seconde; de telle sorte que le nombre des molécules qui passeraient en une seconde du côté G au côté G' du plan A serait $\frac{1}{3}nu$; pour la même raison il passerait en sens contraire $\frac{1}{3}nu'$ molécules du gaz G', puisque n est le même pour tous les gaz. Si l'on a $u' \gtrless u$, il y aura accroissement de pression d'un côté de la cloison et diminution égale du côté opposé. C'est effectivement ce qui a lieu quand, la diffusion s'exécutant à travers une paroi poreuse, l'équilibre de pression ne peut se rétablir par un transport des couches gazeuses, effectué tout d'une pièce et indépendant du mouvement d'agitation des molécules. La vitesse de diffusion est proportionnelle à u, c'est-à-dire en raison inverse de la racine carrée de la densité.

Il est évident que, quand il n'y a entre les masses de gaz qu'une cloison idéale, les choses se passent d'une manière moins simple; mais ici la théorie ne peut avancer qu'en multipliant les hypothèses. En admettant (2) que la quantité de gaz

(1) *Voir* le Mémoire déjà cité de M. Violle, *Journal de Physique*, 1re série, t. VI, p. 73 et 175.

(2) *Voir* le Mémoire de M. Violle.

diffusée est, dans ce cas, $\frac{1}{2}n(u+u')$ et que le chemin moyen d'une molécule dans un mélange gazeux est celui qui conviendrait à des molécules dont la masse serait la moyenne des masses des molécules des deux gaz, on trouve pour valeur du coefficient ψ de diffusion

$$(9)\qquad \psi = \frac{\frac{u}{n}+\frac{u'}{n'}}{\left(\frac{1}{\sqrt{nl}}+\frac{1}{\sqrt{nl'}}\right)^2} = \frac{\frac{3u^3}{mp}+\frac{3u'^3}{m'p}}{\left(\frac{1}{\sqrt{nl}}+\frac{1}{\sqrt{nl'}}\right)^2}.$$

On a pu ainsi calculer la valeur numérique des coefficients de diffusion, et les comparer à celles qui ont été fournies par les expériences de Loschmidt ([1]). Cette comparaison fait l'objet du Tableau suivant :

Gaz.	ψ calculé.	ψ observé.
H et O....................	0,720	0,722
H et CO^2..................	0,538	0,556
O et CO^2..................	0,163	0,160

Malgré cette concordance, on ne peut se dissimuler que la théorie de la diffusion des gaz n'est pas encore arrivée à sa perfection. Elle implique, comme on vient de le voir, des hypothèses dont on ne saisit pas bien la nécessité.

Nous étudierons plus tard les résultats fournis par la théorie des gaz, en ce qui concerne leur conductibilité pour la chaleur.

EXPLICATION MÉCANIQUE DES DIVERS ÉTATS DES CORPS.

GAZ RÉELS. — Nous avons vu que la formule caractéristique des gaz parfaits

$$(1)\qquad pv = \frac{1}{273}p_0v_0\mathrm{T} = \mathrm{RT}$$

s'interprète en admettant que les molécules dont ils sont formés ont un volume négligeable par rapport au volume total

---

([1]) Loschmidt, *Sitzungsberichte der Wiener Akademie*, t. LII.

occupé par le gaz, et qu'elles sont assez éloignées les unes des autres pour ne pas exercer entre elles d'actions appréciables.

Examinons ce que doit devenir la formule (1) quand ces conditions ne sont pas rigoureusement remplies. En premier lieu, il est évident que dans ce cas les molécules gazeuses viennent heurter la paroi avec une vitesse moyenne inférieure à celle qu'elles possèdent au sein de la masse. Considérons en effet une molécule qui se déplace normalement vers une paroi, conformément à la convention de Krönig : tant qu'elle est assez éloignée de la paroi, elle subit, de la part de la masse gazeuse environnante, des attractions qui, en moyenne, sont également réparties dans tous les sens et se font équilibre; mais, dès qu'elle pénètre dans la couche qui limite le gaz à une distance de la paroi égale au rayon de l'attraction moléculaire, la molécule cesse d'être également sollicitée en tous sens, et la résultante des attractions qu'elle supporte est dirigée vers l'intérieur de la masse; le travail de ces attractions diminue la force vive moyenne de translation qui passe de la valeur mu^2 qu'elle possède au sein de la masse à une valeur mu_1^2 plus petite. La molécule réfléchie par la paroi traverse en sens contraire la même couche limite, le travail des attractions est positif, et la force vive revient à la valeur mu^2. Ainsi s'établit un équilibre stationnaire, mais il est bien clair que la pression qu'il faut exercer sur la paroi pour la maintenir en équilibre contre chaque choc individuel est diminuée dans le rapport des quantités de mouvement, c'est-à-dire dans le rapport $\frac{u_1}{u}$.

Une autre cause intervient en sens contraire pour modifier la pression supportée par la paroi : c'est l'accroissement du nombre des chocs résultant de ce que le volume propre des molécules ne peut plus être négligé. Ce n'est en effet que par une fiction que nous avons considéré jusqu'ici une molécule unique comme franchissant d'un seul trait la distance qui sépare deux parois opposées; en réalité, le mouvement se transmet de molécule à molécule par des chocs, et l'espace total à parcourir est la distance des parois diminuée de la somme des épaisseurs de toutes les molécules qui prennent part à la transmission.

Proposons-nous de trouver, en tenant compte de cette double perturbation, une formule exacte aux quantités près du second ordre de grandeur par rapport aux attractions moléculaires et au volume propre des molécules.

Admettons, pour plus de simplicité, que les molécules sont des sphères de rayon ρ et faisons un raisonnement élémentaire analogue à celui de la p. 143. Un cube dont le côté est L contient la masse gazeuse qui occupe le volume 1 sous la pression normale. Sur les n molécules contenues dans ce cube, $\frac{n}{3}$ se meuvent normalement à l'une des parois et parcourent librement un chemin l entre deux chocs consécutifs. L'espace total à parcourir entre deux parois opposées se trouve réduit par les chocs de molécule à molécule qui sont au nombre moyen de $\frac{L}{l}$. Si le choc était central, chacun de ces chocs épargnerait un chemin 2ρ; comme il ne l'est pas toujours, le chemin épargné se trouve réduit à $2\alpha\rho$, α étant un facteur plus petit que l'unité, et que le calcul des probabilités détermine. En somme, le chemin total à parcourir, qui serait 2 L si les molécules étaient sans épaisseur, devient

$$2\Lambda = 2L\left(1 - \frac{2\alpha}{l}\rho\right).$$

Nous savons d'ailleurs que $\frac{\rho}{l}$ est égal au rapport du volume propre des molécules à l'espace total occupé par le gaz (p. 146), c'est-à-dire, dans le cas actuel, à $\frac{\omega}{v}$, en posant

$$\omega = n\tfrac{4}{3}\pi\rho^3, \quad v = L^3;$$

d'où, si l'on fait encore $\varepsilon = 2\alpha\omega$,

$$2\Lambda = 2L\left(1 - \frac{\varepsilon}{v}\right) = 2L\frac{v-\varepsilon}{L^3} = 2\frac{v-\varepsilon}{L^2}.$$

Le temps employé à parcourir cet espace est

$$\frac{u}{2\Lambda} = \frac{u}{2}\frac{L^2}{v-\varepsilon},$$

enfin la quantité de mouvement abandonnée à la paroi pendant l'unité du temps par les chocs répétés de $\frac{1}{3}n$ molécules se mouvant avec la vitesse moyenne u_1 est

$$\tfrac{1}{3}nmu_1 u.\frac{L^2}{v-\varepsilon};$$

mais la pression à appliquer sur la paroi pour le maintenir est

$$pL^2.$$

On a donc

$$p=\tfrac{1}{3}nmuu_1\frac{1}{v-\varepsilon}.$$

D'autre part, on doit toujours considérer la température comme proportionnelle à la force vive moyenne du mouvement de translation des molécules dans la masse gazeuse, c'est-à-dire que l'on a toujours

$$\tfrac{1}{3}nmu^2=\tfrac{1}{3}nmuu_1\frac{u}{u_1}=RT;$$

d'où

(2) $$p\frac{u}{u_1}(v-\varepsilon)=RT.$$

Il reste à déterminer $\frac{u}{u_1}$. Le travail des forces moléculaires dans la couche qui limite le gaz est, en désignant par ε l'épaisseur de cette couche, par f la valeur moyenne de la force à laquelle une molécule se trouve soumise en traversant cette couche,

$$fe=\tfrac{1}{2}m(u^2-u_1^2)=mu(u-u_1),$$

puisque u_1 diffère très peu de u.

Or l'épaisseur e de la couche, égale au rayon de l'attraction moléculaire, ne peut dépendre de la densité du gaz, mais elle peut varier avec la température

$$e=F(T).$$

Quant à la force moyenne exercée sur une molécule, elle est fonction de la densité; car, d'une part, le nombre des molécules attirantes dans l'unité de volume de la couche croît proportion-

nellement à la densité, ce qui fait varier la force f dans le même rapport, et, d'autre part, la distance moyenne des molécules attirantes à la molécule attirée diminue, ce qui fait encore varier f dans le même sens; enfin la force f peut aussi dépendre de la température. On aura donc, en observant que la densité est en raison inverse du volume

$$f = \frac{1}{v}\varphi(T, v),$$

$$mu(u - u_1) = fe = F(T)\frac{1}{v}\varphi(T, v) = A$$

ou

$$mu^2\left(1 - \frac{u_1}{u}\right) = A,$$

$$\frac{u_1}{u} = 1 - \frac{A}{mu^2},$$

et, puisque $\frac{A}{mu^2}$ est petit,

$$\frac{u}{u_1} = 1 + \frac{A}{mu^2}.$$

Portant cette valeur dans (1), cette formule devient

$$\left[p + \frac{p}{mu^2}\frac{F(T)\varphi(T, v)}{v}\right](v - \varepsilon) = RT;$$

mais p est sensiblement égal à $\frac{1}{3}nmu^2$: donc

$$(3) \qquad \left[p + \frac{1}{3}n\frac{F(T)\varphi(T, v)}{v}\right](v - \varepsilon) = RT.$$

Telle sera donc la formule générale au second degré d'approximation.

M. Van der Vaals suppose $F(T) = 1$

$$\varphi(T, v) = \frac{K}{v};$$

on a donc

$$\frac{1}{3}n\frac{F_1(T)\varphi(T, v)}{v} = \frac{c}{v^2},$$

ıant une constante.

M. Clausius, observant que le travail des forces moléculaires diminue quand la température s'élève, pose

$$F(T) = \frac{1}{T}.$$

$$\frac{\varphi(T, v)}{v} = \frac{c}{(v+\beta)^2}.$$

Nous avons vu (1er Fasc., p. 297) comment M. Clausius généralise la valeur de F(T) pour expliquer les phénomènes produits par la vapeur d'eau.

LIQUIDES ET SOLIDES. — La formule (3) ne peut passer que pour une approximation : les hypothèses qui ont servi à l'établir perdent toute valeur quand les distances moyennes des molécules deviennent d'un ordre de grandeur tout à fait comparable à leurs dimensions. Alors la forme de ces molécules, les vibrations des atomes qui les composent devraient être prises en considération, et il faudrait connaître la loi suivant laquelle leurs actions réciproques dépendent de la distance. Nous ne possédons à aucun degré les données nécessaires pour aborder une pareille théorie. On ne peut donc se livrer qu'à des inductions très vagues sur la nature du mouvement des molécules. Dans les corps solides on doit admettre qu'elles oscillent autour de positions d'équilibres fixes, tandis que dans les liquides elles n'ont pas de position d'équilibre déterminée.

FUSION. — VAPORISATION. — Quand un corps passe de l'état solide à l'état liquide, il faut que la nature du mouvement des molécules se modifie, ce qui exige un certain travail, par suite l'absorption d'une certaine quantité de chaleur dite *latente*. L'équivalent de cette chaleur absorbée est l'accomplissement d'un travail interne, auquel on doit ajouter, dans le cas où la fusion s'accompagne d'un changement de volume, le travail externe correspondant au déplacement de la pression.

Le changement qui survient dans le mouvement moléculaire, quand un corps passe de l'état liquide à l'état gazeux, est autrement considérable. Il faut, en effet, que les molécules, outre

l'énergie vibratoire qu'elles possédaient déjà, acquièrent une vitesse de translation assez considérable pour que leurs actions réciproques puissent être ultérieurement négligées. La chaleur latente de vaporisation sera donc en général beaucoup plus grande que la chaleur latente de fusion, ainsi que l'expérience nous l'a déjà appris.

Il reste à expliquer les circonstances mêmes du phénomène de la vaporisation, spécialement l'existence de la tension maximum. Voici les idées émises à ce sujet par M. Clausius ([1]). Dans un liquide, les vitesses de translation des molécules résultent de leurs chocs accidentels; elles sont en général assez petites pour qu'une molécule, voisine de la surface libre, demeure comprise dans la sphère d'action des molécules environnantes, et par conséquent continue à faire partie du liquide; mais cette vitesse peut accidentellement devenir assez grande pour que la molécule échappe à l'action de son entourage, et il arrivera de temps en temps que cette circonstance critique se présentera pour une molécule appartenant à la surface même : alors elle abandonnera le reste de la masse liquide, en conservant une certaine vitesse de translation, c'est-à-dire qu'elle aura pris la condition mécanique correspondant à l'état gazeux : elle la conservera désormais, si elle se trouve dans un espace vide indéfini. La vaporisation s'exercera donc sans limite, comme l'indique l'expérience.

Il ne peut en être de même dans un espace limité. Dans ce cas la molécule de liquide vaporisé rencontrera bientôt une paroi qui la réfléchira, puis elle arrivera dans le voisinage de la surface libre du liquide, soit avec une vitesse latérale trop grande pour y être arrêtée, soit avec une vitesse suffisamment faible, et alors elle restera dans la sphère d'action des molécules liquides : le mécanisme de cette condensation de la vapeur est précisément inverse de celui qui a présidé à la vaporisation. Il est évident qu'un équilibre déterminé doit s'établir à la longue entre les deux phénomènes de sens opposé et qu'il sera caractérisé par une valeur constante de la pression

([1]) Clausius, *Théorie mécanique de la chaleur*, traduction Folie, t. II, Mém. XIV.

exercée sur les parois du vase. Ce sera justement la tension maximum que l'on attribue à la vapeur.

Plus la température s'élève, plus la vitesse moyenne de translation des molécules du liquide est considérable, et plus la condition critique, favorable à la vaporisation, s'établit d'une manière fréquente. La tension maximum doit donc augmenter avec la température.

On remarque d'ailleurs que, s'il n'y a pas de chaleur fournie de l'extérieur, les molécules liquides non vaporisées auront une vitesse de translation moyenne d'autant plus faible, qu'un plus grand nombre de molécules auront été projetées à l'extérieur, puisque celles-ci possédaient évidemment les vitesses les plus considérables. La température d'un liquide, proportionnelle à la force vive moyenne de ses molécules, s'abaisse donc dans l'acte de la vaporisation.

La présence d'un gaz, au-dessus du liquide qui se vaporise, n'empêche pas la vaporisation, mais la rend plus lente, par la multiplicité des chocs que la molécule de vapeur émise doit éprouver avant d'arriver à une distance notable de la surface du liquide. D'ailleurs, les chances de choc étant les mêmes pour les molécules récemment émises ou prêtes à être absorbées, la présence du gaz ne modifiera en rien la force élastique maximum.

COMBINAISON. — Les hypothèses sur lesquelles repose la théorie des gaz, ainsi que celles qui nous servent actuellement à tenter l'explication purement mécanique des phénomènes, sont essentiellement *atomiques*. Nous considérons la combinaison comme résultant de la réunion d'un certain nombre d'atomes d'espèce différente en une molécule complexe, ayant une structure propre, et représentant la plus petite portion du composé que l'on puisse isoler sans détruire la combinaison.

Le phénomène qu'il convient surtout d'expliquer, c'est le dégagement de chaleur qui accompagne la combinaison directe. Or on observera que les atomes simples, constitutifs d'une molécule composée, ne possèdent pas, à l'instant qui précède la combinaison, des vitesses moyennes de translation égales. Une molécule d'hydrogène libre se meut quatre fois

plus vite qu'une molécule d'oxygène et, en général, pour tous les gaz parfaits, les vitesses sont en raison inverse de la racine carrée de la densité : il est impossible qu'elles s'égalisent, sans qu'il en résulte des chocs, des pertes de force vive du mouvement de translation, dont l'équivalent doit se retrouver dans un accroissement correspondant des vitesses vibratoires, c'est-à-dire de la température.

Quant aux combinaisons indirectes, accompagnées d'absorption de chaleur, nous avons vu qu'elles ne se produisent que par l'intervention d'une énergie extérieure, ou à la faveur de combinaisons directes dégageant une quantité de chaleur surabondante, de telle sorte que le phénomène résultant soit encore un dégagement de chaleur.

Il est évident que ce ne sont là que des aperçus, et qu'on ne pourrait, par de semblables moyens, arriver à aucune loi numérique, sans faire des hypothèses spéciales sur la nature du mouvement moléculaire caractéristique de chaque espèce de corps (1).

(1) Plusieurs physiciens se sont efforcés de ramener l'énoncé du principe de Carnot aux lois ordinaires de la Mécanique, sans introduire de restrictions trop particulières quant au mode de mouvement dont les molécules des corps peuvent être animées. MM. Clausius (*Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 142, et *Journal de Physique*, 1re série, t. Ier, p. 22; *Annales de Poggendorff*, t. CXLVIII, p. 385, et *Journal de Physique*, 1re série, t. II, p. 108), Boltzmann (*Sitzungsberichte der Wiener Akademie*, t. III), Szily (*Annales de Poggendorff*, t. CXLV, p. 295, et *Journal de Physique*, 1re série, t. Ier, p. 239) ont publié à ce sujet des Mémoires fort remarquables auxquels nous renverrons le lecteur. Nous nous bornerons à faire observer que ces savants sont toujours obligés d'introduire dans leurs raisonnements certaines hypothèses restrictives qui remplacent le *postulatum* physique que nous avons admis, et dont la nécessité n'est pas *a priori* absolument évidente.

PROPAGATION DE LA CHALEUR.

CHAPITRE PREMIER.

LOIS GÉNÉRALES. CONDUCTIBILITÉ DES SOLIDES ET DES LIQUIDES.

Notions préliminaires. — Identité de la chaleur rayonnante et de la lumière. — Théorie de la conductibilité. — Cas d'un mur indéfini. — Conductibilité extérieure. — Mesure des coefficients de conductibilité. — Cas d'une barre allongée. — Expériences de vérification. — Cas général de la conductibilité. — Surfaces isothermes. — Lignes et canaux de propagation. — Conductibilité des cristaux. — Conductibilité des liquides.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES. — Lorsqu'un corps a été échauffé et qu'on le place dans le voisinage ou au contact de substances dont la température est plus basse que la sienne, il se refroidit et les échauffe. La chaleur peut donc se transmettre.

On reconnaît aisément que cette communication s'accomplit suivant deux modes distincts : 1° lentement et de proche en proche par l'intermédiaire des molécules matérielles, c'est-à-dire par *conductibilité;* 2° rapidement et à distance, en franchissant directement l'intervalle qui sépare deux corps éloignés ; alors elle se propage par *rayonnement.* Nous allons d'abord étudier sommairement ce dernier phénomène.

L'expérience journalière nous apprend que la chaleur du Soleil, des lampes ou des foyers traverse l'air, les carreaux des fenêtres, les châssis des serres et en général tous les corps transparents solides, liquides ou gazeux. Ce fait, qu'il est impossible de contester, parut d'abord susceptible de deux inter-

prétations contradictoires. Quelques physiciens émirent l'opinion que, pendant cette communication, la surface antérieure des corps absorbe la chaleur qu'elle reçoit et l'abandonne, de molécule à molécule, aux parties voisines, qui s'échauffent ainsi de proche en proche. D'autres pensèrent que la chaleur chemine directement à travers les milieux sans changer leur température et qu'elle les traverse instantanément comme le fait la lumière. Cette dernière opinion a définitivement prévalu après les expériences suivantes. Prévost ([1]), de Genève, montra qu'un flux calorifique passe en quantité égale à travers une nappe d'eau, soit quand elle est maintenue immobile, soit quand elle coule avec assez de rapidité pour n'avoir pas le temps de s'échauffer. Il fit voir aussi qu'une lentille convexe taillée dans l'eau congelée, qui fond et ne s'échauffe pas quand elle absorbe de la chaleur, transmet néanmoins et concentre à son foyer une assez grande proportion de rayons solaires pour enflammer du bois. Enfin Delaroche ([2]) vit qu'une lame de verre recouverte de noir de fumée cesse d'être traversée par la chaleur, précisément parce qu'elle l'absorbe en s'échauffant.

D'ailleurs, ce qui exclut toute idée de propagation par échauffements successifs, c'est que la chaleur traverse le vide ; cela est évident, puisqu'elle nous vient du Soleil, et cela fut démontré directement par Rumford ([3]). Il prépara dans cette intention un baromètre long, étroit et terminé à son sommet par un large ballon, au centre duquel était le réservoir d'un thermomètre. Il ramollit ensuite le tube à la lampe au-dessus du niveau de mercure et au-dessous du ballon, et il enleva la partie supérieure qui se trouva ainsi fermée et vide. Quand on plongea ce ballon dans l'eau chaude, on vit que le thermomètre montait instantanément, c'est-à-dire que la chaleur traversait le vide barométrique.

Dans le Chapitre précédent, nous avons admis que la chaleur consiste en un mouvement d'agitation des dernières particules

---

([1]) Prévost, *Journal de Physique de Delamétherie*; 1811.

([2]) Delaroche, *Journal de Physique de Delamétherie*, t. LXXX.

([3]) Rumford, *Nouvelles expériences sur la chaleur* (*Transactions philosophiques*), t. LXXVI et LXXXIII, et *Essais sur la Chaleur*.

de la matière; or on conçoit parfaitement qu'un mouvement se propage de proche en proche (par exemple par une série de chocs), d'une particule matérielle à une autre, ce qui a lieu dans le cas de la *conductibilité;* mais on ne conçoit pas la propagation du mouvement là où il n'y a plus de matière, dans le vide barométrique par exemple. Cependant le *fait* de la propagation par rayonnement est incontestable; d'ailleurs la chaleur rayonnante accompagne habituellement la lumière que l'on considère aussi comme un mouvement, et qui est également susceptible de se propager dans le vide. Il est, *a priori*, bien probable que le mécanisme du transport de la chaleur et de la lumière est le même. On ne conservera plus de doute à cet égard quand nous aurons exposé, dans une autre partie de cet Ouvrage, les principales lois de la chaleur rayonnante.

IDENTITÉ DE LA CHALEUR RAYONNANTE ET DE LA LUMIÈRE. — On a admis, pour l'explication des phénomènes lumineux, l'existence d'un milieu universel, l'éther, doué de masse, mais non de poids, qui pénètre l'espace *vide de matière*, ainsi que les corps matériels eux-mêmes. Dans les corps transparents il conserve en grande partie sa mobilité, qu'il perd au contraire à peu près complètement dans les corps opaques.

La lumière consiste en mouvements vibratoires de l'éther; ces mouvements se propagent avec une vitesse considérable à partir de l'éther qui pénètre le corps lumineux jusqu'à celui qui pénètre le corps éclairé. D'ailleurs l'éther et la matière ne sont pas sans action l'un sur l'autre, puisque la lumière ne saurait être émise, absorbée, modifiée que par les corps matériels : on peut dire que dans l'éther isolé la lumière n'existe pas.

Nous étudierons dans le Cours d'Optique les lois de la propagation de la lumière. Nous mesurerons la vitesse avec laquelle elle se propage, et nous constaterons que c'est aussi la vitesse de propagation de la chaleur rayonnante. Nous chercherons comment la lumière se réfléchit, se réfracte, se polarise, et nous retrouverons les mêmes lois pour la réflexion, la réfraction, la polarisation de la chaleur. Enfin les lois générales de l'émission et de l'absorption seront reconnues communes aux deux

ordres de radiations, les radiations lumineuses et les radiations calorifiques.

Sans insister davantage pour le moment sur cette analogie ou, pour mieux dire, cette identité de la chaleur rayonnante et de la lumière, nous accepterons le fait de la propagation de la chaleur par les vibrations éthérées, nous réservant d'en faire une étude approfondie dans la partie de ce Livre consacrée à l'étude des *radiations*.

THÉORIE DE LA CONDUCTIBILITÉ. — En revanche, nous allons étudier ici la propagation de la chaleur s'exécutant par conductibilité. Si l'on connaissait la nature du mouvement exécuté par les molécules quand elles sont échauffées, il est probable qu'on pourrait déterminer par le calcul les lois de sa propagation, comme on l'a fait pour la transmission de la lumière ou du son, et l'on en déduirait, comme conséquence, la loi de transmission des températures; mais la Science n'est point assez avancée pour qu'on puisse poser théoriquement ce problème, si ce n'est dans le cas des gaz parfaits. Fourier ([1]) a tourné la difficulté ; il n'a fait aucune hypothèse sur la nature de la chaleur, mais il a admis comme fait qu'une molécule s'échauffe quand elle a absorbé une radiation, et qu'elle devient alors capable de rayonner autour d'elle, à travers les espaces intermoléculaires, comme le font les masses matérielles en présence, dans le vide ou dans les gaz. Il a constitué ainsi ce qu'on a appelé à tort la *théorie de la conductibilité;* ce n'est que l'étude de la propagation des températures, déduite de l'hypothèse du rayonnement particulaire. La plupart des résultats auxquels il est arrivé ont été vérifiés, ce qui a donné comme une démonstration *a posteriori* des hypothèses qu'il avait admises et que nous allons exposer.

I. Soient m et μ (*fig.* 35) deux molécules très voisines. La première envoie à la seconde, pendant l'unité de temps, si elle est plus échauffée qu'elle, une quantité de chaleur q qui décroît rapidement quand leur distance augmente, et qui devient

([1]) FOURIER, *Mémoires de l'Académie des Sciences,* t. IV et V, 1812; et *Théorie analytique de la chaleur;* Paris, 1822.

nulle aussitôt que cette distance atteint une certaine limite très petite. Cette quantité de chaleur est donc une fonction $f(r)$ de la distance de m à μ.

II. On admet que q est proportionnel à la différence de température $(t_1 - \theta_1)$ des deux molécules m et μ. Cette hypothèse est nécessaire; car, puisque la distance limite à laquelle s'arrêtent les rayonnements intermoléculaires est très petite, la différence de température est très faible, et, comme la quantité de chaleur q s'annule avec $(t_1 - \theta_1)$, on doit admettre qu'elle lui est proportionnelle; cela revient à négliger des infiniment petits d'ordre supérieur; q pourra donc être représenté par

Fig. 35.

$$(t_1 - \theta_1)f(r).$$

III. Fourier fait une dernière hypothèse. Il admet que la quantité q ne dépend que de l'excès et ne varie pas avec la température θ de la molécule μ. Cela ne peut se justifier par aucune raison plausible. On verra, en traitant des lois du refroidissement, que la quantité de chaleur émise par un corps est proportionnelle à l'excès de sa température sur celle de l'enceinte, mais qu'elle est variable avec la température absolue de celle-ci. La seule chose que l'on puisse dire en faveur de cette hypothèse, c'est qu'elle suffit pour conduire à des résultats conformes aux faits observés jusqu'ici.

CAS D'UN MUR HOMOGÈNE INDÉFINI. — Ces principes posés, nous allons d'abord étudier la conductibilité dans un mur homogène solide (*fig.* 35), dont les faces extrêmes AB, CD sont indéfinies, parallèles entre elles, séparées par une distance finie e et maintenues, la première à une température A, la seconde à une température B, constantes l'une et l'autre.

Il est évident qu'un plan MN, mené parallèlement aux faces limites, doit être à une température uniforme à tout instant, puisque rien ne distingue les uns des autres les divers points de ce plan. Il est évident aussi que cette température V est, à

un moment donné, fonction de la distance x de MN à AB; on a donc

$$V = \varphi(x).$$

Une molécule m envoie à μ une quantité de chaleur qui est représentée, comme nous l'avons dit précédemment, par $(t_1 - \theta_1)f(r)$. De même, toutes les molécules situées au-dessus de MN enverront de la chaleur à celles qui sont placées au-dessous, pourvu qu'elles soient à des distances plus petites que la limite du rayonnement sensible, et la somme totale de chaleur qui passera pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface de MN pourra se représenter par

$$Q = \Sigma(t_1 - \theta_1)f(r).$$

Désignons par $(x - a)$ et par $(x + \alpha)$ les distances de m et de μ à AB, les températures de ces molécules m et μ seront

$$t_1 = \varphi(x - a) = \varphi(x) - a\frac{d\varphi(x)}{dx} + \ldots,$$

$$\theta_1 = \varphi(x + \alpha) = \varphi(x) + \alpha\frac{d\varphi(x)}{dx} + \ldots,$$

et, comme a et α sont très petits, on peut négliger les termes supérieurs des développements précédents et écrire

$$t_1 = V - a\frac{dV}{dx}, \quad \theta_1 = V + \alpha\frac{dV}{dx},$$

$$t_1 - \theta_1 = -(a + \alpha)\frac{dV}{dx};$$

par suite,

$$Q = -\Sigma(a + \alpha)f(r)\frac{dV}{dx} = -\frac{dV}{dx}\Sigma(a + \alpha)f(r);$$

et, en remarquant que $\Sigma(a + \alpha)f(r)$ ne dépend que de la nature du mur considéré,

$$(1) \qquad Q = -k\frac{dV}{dx}.$$

Le mur que nous examinons finira par arriver à un état d'équilibre. A ce moment, la chaleur qui traversera pendant

l'unité de temps un plan quelconque MN devra être indépendante de la distance de MN à AB; car, si cela n'était pas, en décomposant le mur en tranches parallèles, l'une d'elles recevrait plus de chaleur de la couche précédente qu'elle n'en cède à la suivante, et elle s'échaufferait; ou bien elle en gagnerait moins qu'elle n'en perd et se refroidirait. Il faut donc que Q soit constant et que l'on ait

$$\frac{dV}{dx} = m;$$

en intégrant,

(2) $$V = mx + n.$$

On détermine les deux constantes m et n en exprimant que $V = A$ pour $x = 0$, et que $V = B$ pour $x = e$, ce qui donne

(3) $$V = A - \frac{A - B}{e} x,$$

c'est-à-dire que les températures décroissent en progression arithmétique dont la raison est $\frac{A - B}{e}$, quand les distances à la face AB croissent en progression arithmétique dont la raison est 1. Si de cette équation on tire la valeur de $\frac{dV}{dx}$, qui est égale à $-\frac{A - B}{e}$, et qu'on la remplace dans la formule (1), on obtient

(4) $$Q = k \frac{A - B}{e}:$$

telle est l'expression de la quantité de chaleur qui passe pendant l'unité de temps à travers l'unité de surface d'une section quelconque MN.

Si $A - B$ est égal à 1° et e égal à l'unité de longueur, on a

$$Q = k.$$

k est ce qu'on nomme le *coefficient de conductibilité;* c'est *la quantité de chaleur qui entre dans le mur ou qui en sort, pendant l'unité de temps, à travers l'unité de surface, quand*

son épaisseur est égale à l'unité, et quand la différence des températures extrêmes est égale à 1°.

Dans le système C.G.S., le coefficient de conductibilité est *la quantité de chaleur qui passe par seconde à travers* 1^{cq} *d'un mur de* 1^{cm} *d'épaisseur, dont les deux faces sont maintenues à des températures différant de* 1° C.

Les dimensions d'un coefficient de conductibilité sont celles d'une quantité de chaleur divisée par une longueur et par un temps, ou, si l'on considère la chaleur comme un travail, MLT^{-3}.

CONDUCTIBILITÉ EXTÉRIEURE. — Il ne suffit pas d'avoir étudié comment la chaleur se transmet dans un mur indéfini, il faut voir encore comment elle y entre et comment elle en sort. A la surface du mur, il y a discontinuité; la matière dont le mur est formé est contiguë soit à une autre matière, soit au vide absolu. Nous commencerons par examiner ce dernier cas.

La surface libre du mur dont la température est B est le siège d'un rayonnement calorifique vers les parois extérieures de l'enceinte, à la température C. Pour l'équilibre, il faut que la quantité de chaleur qui traverse pendant l'unité de temps l'unité de section du mur soit égale à celle qui est perdue par rayonnement à travers l'unité de section de la surface libre. Cette quantité dépend de B et de C; mais, quand l'excès B — C est suffisamment petit, on peut la représenter par $h(B - C)$, h étant une constante.

On a donc

$$k\frac{A - B}{e} = h(B - C); \tag{5}$$

on aurait de même, pour représenter la chaleur absorbée à la face d'entrée,

$$k\frac{A - B}{e} = h(D - B), \tag{5 bis}$$

en désignant par D la température de l'enceinte qui limite le mur du côté le plus chaud.

Le coefficient h, qui se confond dans ce cas-là avec le *pou-*

voir émissif de la substance dont le mur est formé s'appelle le *coefficient de conductibilité extérieure*.

Au lieu de confiner au vide, le mur peut se limiter à un espace occupé par une atmosphère gazeuse, ou par un bain liquide agité dans toute sa masse. Alors, à la perte de chaleur produite par le rayonnement proprement dit, s'ajoute une perte de chaleur par *convection*. Une molécule de liquide ou d'air, après avoir été en contact avec la surface du mur pendant un temps très court et en avoir reçu de la chaleur, se trouve entraînée au loin et emporte ainsi mécaniquement la chaleur qui lui a été fournie. Il est évident que, si la température du milieu se confond avec celle de l'enceinte, la perte de chaleur, résultant du rayonnement et de la convection, sera encore proportionnelle à l'excès $B - C$, mais avec un coefficient $h' > h$, et dont la valeur dépend de la nature du mur, de celle du milieu et de la rapidité du mouvement dont ce milieu est animé. On conserve à la quantité h' le nom de *coefficient de conductibilité extérieure*.

Il resterait à examiner le cas où le mur confine à une substance qui ne peut lui enlever de chaleur que par voie de conductibilité, par exemple un second mur de substance et d'épaisseur différentes. Ce problème sera traité incidemment un peu plus loin.

MESURE DIRECTE DES COEFFICIENTS DE CONDUCTIBILITÉ. — On pourra toujours déduire la mesure du coefficient de conductibilité extérieure de l'observation de la vitesse du refroidissement (*voir* au Chapitre suivant). Supposons qu'il s'agisse du passage de la chaleur entre une substance déterminée et l'air; on couvrira la surface extérieure d'un thermomètre avec cette substance, et l'on déterminera la vitesse de refroidissement U, correspondant à des températures B et C du thermomètre et de l'air. Alors la chaleur perdue par l'unité de surface pendant l'unité de temps sera, en désignant par P le poids du thermomètre évalué en eau et par S sa surface,

$$\text{(6)} \qquad \frac{PU}{S} = h'(B - C);$$

on tirera h' de cette équation.

Cette manière de mesurer le coefficient de conductibilité extérieure pourrait aussi s'appliquer au cas où la chaleur passe d'un solide dans un liquide. On plongerait dans ce liquide un thermomètre revêtu du corps à étudier, et l'on mesurerait sa vitesse de refroidissement; mais cette expérience serait peu exacte, car, au contact du liquide, la surface extérieure du thermomètre prendrait une température intermédiaire entre celle du milieu et celle du mercure intérieur, et par conséquent le thermomètre n'indiquerait point cette température.

Quant au coefficient de conductibilité intérieure, sa mesure directe soulève de bien plus grandes difficultés, comme on le verra par l'exposé des tentatives faites par Péclet (¹) pour le mesurer sur une substance particulière. Son appareil, dont nous ne ferons connaître que la disposition générale, se composait de deux compartiments : l'un était une caisse que l'on pouvait remplir d'eau à $T°$; l'autre était un tube à parois peu conductrices, fermé à sa base par un disque de la substance à essayer, et contenant un poids P d'eau à une température t. Ce tube plongeait dans la caisse, et le disque, ayant ses deux faces en contact avec des liquides dont les températures étaient T et t, transmettait de la chaleur, qui échauffait l'eau du tube de t' à t pendant un temps τ. Cette chaleur était donc égale à $P(t'-t)$; d'un autre côté, si t diffère peu de t', on peut admettre que l'eau du tube conserve pendant la durée de l'expérience une température moyenne $\frac{t+t'}{2}$, et la chaleur qui traverse le disque, dont l'épaisseur est e, s'exprime par

$$k\,\frac{T-\frac{t+t'}{2}}{e}\,\tau.$$

En égalant cette expression à la première $P(t'-t)$, on doit trouver k, s'il n'y a pas de cause d'erreur.

Mais l'expérience a montré que les variations de température, observées pendant un temps toujours le même, étaient sensiblement indépendantes de l'épaisseur des disques métal-

(¹) Péclet, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. II, p. 107; 1841.

liques et de leur nature, ce qui prouve que la formule ne leur est point applicable. Elle suppose, en effet, les deux faces du disque aux températures des enceintes entre lesquelles il est placé, tandis que vraisemblablement les couches liquides minces en contact avec ces deux faces prennent chacune une température intermédiaire, et les choses se passent comme si l'on étudiait la conductibilité d'un système mixte, composé d'une plaque métallique comprise entre deux couches d'eau qui lui sont adhérentes. La conductibilité du métal étant toujours fort grande par rapport à celle du liquide, la conductibilité du système demeure à peu près invariable, quelle que soit la nature ou l'épaisseur de la plaque métallique étudiée.

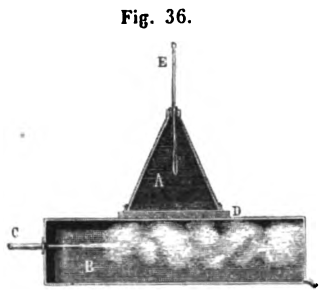
Ayant reconnu cette grave cause d'erreur, Péclet chercha à y remédier : 1° en diminuant la différence de température des deux enceintes, dont l'une fut maintenue à 25°, l'autre vers 12° ou 14°; 2° en disposant dans l'intérieur de l'appareil des rouages mobiles, garnis de brosses en crin, lesquelles balayaient les deux surfaces du disque et renouvelaient l'eau à son contact. Alors les chaleurs transmises parurent sensiblement en raison inverse des épaisseurs des plaques, comme l'exige la théorie. Toutefois, il est probable que la surface des plaques était trop petite, et que l'influence perturbatrice des couches d'eau adhérentes n'avait pas été complètement écartée, car les rapports des nombres qui expriment, d'après Péclet, les conductibilités des différents métaux sont très éloignés des rapports fournis par les expériences plus récentes et plus précises dont nous rendrons compte ultérieurement.

En prenant pour unité de longueur le millimètre, pour unité de surface le mètre carré, pour unité de masse le kilogramme, et pour unité de temps la seconde, Péclet trouva que le coefficient de conductibilité intérieure du plomb est égal à 3,82, c'est-à-dire que la quantité de chaleur qui traverse en une seconde 1^{mq} de surface d'une lame de plomb de 1^{mm} d'épaisseur, dont les deux faces sont maintenues à des températures différant de 1°, serait capable d'élever de 3°,82 la température de 1^{kg} d'eau. En adoptant les unités C.G.S., ce nombre doit être multiplié par $\frac{1}{10000} \times \frac{1}{10} \times 1000$, c'est-à-dire par $\frac{1}{100}$. La conductibilité absolue du plomb serait donc 0,0382. Ce nombre,

donné par Péclet, a fait autorité pendant longtemps; on sait aujourd'hui qu'il est pour le moins trois fois trop faible.

Rapprochons des expériences de Péclet celles qui furent faites par Fourier ([1]) à l'aide du *thermomètre de contact* (*fig.* 36). Cet appareil se compose d'un entonnoir A dans lequel plonge un thermomètre E; il contient du mercure et il est fermé à sa base par une peau de chamois. On le place sur une caisse B remplie de vapeur à T°, et l'on attend que le thermomètre devienne stationnaire à une température t, ce qui arrive lorsque la chaleur gagnée par conductibilité, à travers la peau de chamois, est égale à celle perdue par rayonnement; on place ensuite, sur la caisse et sous l'entonnoir, une lame de la substance que l'on veut étudier; alors la chaleur transmise par conductibilité à travers la lame métallique et la peau de chamois devient plus petite, et le thermomètre se fixe à une température stationnaire t', inférieure à t. Si l'on admet que le refroidissement s'opère d'après la loi de Newton et que la masse de mercure contenue dans l'instrument est à la même température en tous ses points quand le thermomètre est stationnaire, on obtiendra aisément deux équations d'où l'on tirera les coefficients de conductibilité du métal et de la peau de chamois. Mais ce calcul se fonde sur des hypothèses inadmissibles, et il est évident que, la couche de mercure qui touche la peau de chamois n'étant pas incessamment renouvelée, la méthode de Fourier est sujette aux mêmes inconvénients que la méthode adoptée primitivement par Péclet.

Fig. 36.



CAS D'UNE BARRE ALLONGÉE. — Nous allons étudier maintenant la propagation de la chaleur dans une barre très longue et assez mince pour que la température soit uniforme dans tous les points d'une même section normale. Supposons que cette

([1]) FOURIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXXVII, p. 291; 1828.

barre soit chauffée en un de ses points, que nous prendrons pour origine des abscisses, et considérons deux sections situées à des distances x, $x + dx$ et ayant sur le milieu ambiant des excès de température y, $y + dy$.

La tranche comprise entre x et $x + dx$ peut être considérée comme une portion de mur indéfini. Elle reçoit, par sa surface antérieure, une quantité de chaleur $-ks\frac{dy}{dx}$; elle cède aux molécules qui la suivent une autre quantité de chaleur qu'on trouvera en remplaçant y par $y + dy$ dans l'expression précédente, et qui sera

$$-ks\frac{d(y+dy)}{dx} \text{ ou } -ks\left(\frac{dy}{dx} + \frac{d^2y}{dx^2}dx\right).$$

Si nous faisons la différence entre la chaleur cédée et perdue, la tranche aura gagné

$$ks\frac{d^2y}{dx^2}dx.$$

D'un autre côté, cette tranche perd, pendant le même temps, par son contour extérieur, une quantité de chaleur proportionnelle : 1° à sa surface $p\,dx$, p étant son périmètre ; 2° à son coefficient de conductibilité extérieure h ; 3° à l'excès de sa température, qui est partout égal à y, si l'on néglige des infiniment petits. Cette perte sera donc $phy\,dx$. Quand l'état stationnaire sera atteint, elle sera égale au gain fait par conductibilité, et l'on aura

$$ks\frac{d^2y}{dx^2}dx = hpy\,dx \tag{7}$$

ou, en posant

$$\frac{hp}{ks} = a^2, \tag{8}$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = a^2y. \tag{9}$$

Cette équation a pour intégrale générale

$$y = Me^{ax} + Ne^{-ax}. \tag{10}$$

On détermine les constantes M et N en faisant d'abord $x = 0$; alors y est égal à l'excès de température du point directement échauffé, et si l'on désigne cet excès par A,

$$A = M + N. \tag{11}$$

On obtient ensuite une seconde équation de condition quand on connaît la température de la barre en un second point, correspondant à une valeur déterminée de x. Cette deuxième condition dépend des circonstances dans lesquelles on s'est placé.

Supposons, par exemple, que la barre ait une longueur infinie, c'est-à-dire pratiquement assez grande pour que la température à son extrémité non échauffée ne diffère pas sensiblement de celle de l'enceinte. Alors, pour $x = \infty$, $y = 0$ et

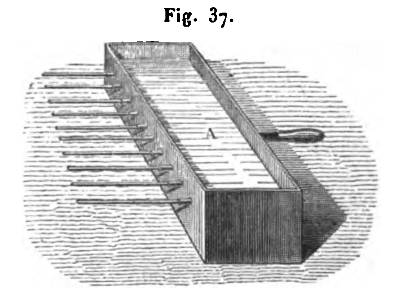
$$Me^{\infty} + \frac{N}{e^{\infty}} = 0, \tag{12}$$

ce qui exige que $M = 0$. Dans ce cas particulier, $N = A$, et l'équation générale devient

$$y = Ae^{-ax}; \tag{10 bis}$$

par conséquent, si dans une barre de longueur infinie les distances au point chauffé croissent en progression arithmétique, les excès de température décroissent en progression géométrique.

Fig. 37.



On peut réaliser ce cas au moyen de l'appareil d'Ingenhousz (¹) (*fig.* 37). Il se compose d'une caisse métallique A que l'on remplit d'eau bouillante et sur laquelle sont implantées diverses tiges métalliques horizontales que l'on couvre de cire. Quand l'équilibre est atteint, l'une de leurs extrémités se trouve à 100° et l'autre est à la

(¹) Ingenhousz, *Journal de Physique de Delamétherie*, t. XXXIV.

température de l'atmosphère, si elles sont suffisamment longues. La cire dont elles sont revêtues s'est fondue jusqu'en des points qui sont situés à des distances de la caisse égales à l, l', l'', ..., et qui ont conséquemment un même excès de température t. Si l'on considère en particulier deux de ces tiges, on a donc

$$(13) \qquad \begin{cases} t = 100 e^{-al}, \\ t = 100 e^{-a'l'}, \end{cases}$$

ce qui exige que

$$(14) \qquad \frac{a^2}{a'^2} = \frac{l'^2}{l^2}.$$

On se rappelle maintenant qu'en général $a^2 = \frac{hp}{ks}$. Or h est constant, puisque les barres sont couvertes de cire ([1]), ce qui leur donne le même coefficient de conductibilité extérieure. De plus elles ont la même section s et le même périmètre p; donc

$$(15) \qquad \frac{k'}{k} = \frac{l'^2}{l^2},$$

ce qui permet de comparer les coefficients de conductibilité des divers métaux.

Mais, avant de déterminer les rapports des conductibilités, il importe de vérifier la formule générale à laquelle nous sommes parvenus; car elle résulte comme conséquence des hypothèses que nous avons faites sur le rayonnement particulaire. Or on peut le faire sans avoir déterminé les constantes M et N. Considérons, en effet, plusieurs points successifs pris sur la barre à des distances de l'origine x, $x+i$, $x+2i$, $x+3i$, ...; prenons en particulier les trois premiers, nous aurons pour x

$$y = \mathrm{M}e^{ax} + \mathrm{N}e^{-ax};$$

pour $x+i$,

$$y_1 = \mathrm{M}e^{ax+ai} + \mathrm{N}e^{-ax-ai};$$

([1]) Ce raisonnement n'est pas tout à fait exact, car la cire étant fondue sur la portion utile des tiges, au moment de l'observation, elles ne sont plus exactement comparables.

pour $x + 2l$,

$$y_2 = \mathrm{M}e^{ax+2al} + \mathrm{N}e^{-ax-2al};$$

donc

$$y + y_2 = \mathrm{M}e^{ax+ai}(e^{ai} + e^{-ai}) + \mathrm{N}e^{-ax-ai}(e^{ai} + e^{-ai}),$$

et enfin

$$\frac{y + y_2}{y_1} = e^{ai} + e^{-ai};$$

ce qui montre qu'en considérant sur la barre une série de points équidistants, et en divisant la somme des excès de température de ces points pris de deux en deux par l'excès du point intermédiaire, on obtiendra un quotient constant

$$(16) \quad \frac{y + y_2}{y_1} = \frac{y_1 + y_3}{y_2} = \frac{y_2 + y_4}{y_3} = \ldots = e^{ai} + e^{-ai} = 2n.$$

Si donc on prouve par l'expérience que ces divers quotients sont réellement invariables, on pourra considérer la formule générale (10) comme exacte, et les hypothèses sur lesquelles on s'est appuyé comme suffisantes pour représenter les faits de la conductibilité.

Expériences de vérification. — Les premières expériences de vérification sont dues à Biot (1); elles ont été exécutées sur des barres métalliques très longues qui étaient placées horizontalement, se recourbaient à l'une de leurs extrémités et plongeaient dans du plomb fondu que l'on maintenait à une température constante. Des cavités équidistantes percées dans la barre étaient remplies de mercure et recevaient les réservoirs de thermomètres sensibles. Après ces expériences. Fourier (2) étudia par le même procédé l'état d'équilibre de la température dans un anneau de fer chauffé en un point. Ces recherches ont vérifié la loi précédente. Enfin Despretz (3)

---

(1) Biot, *Traité de Physique*, t. IV. Biot croyait que la formule à un seul terme $y = \mathrm{A}e^{-ax}$ s'appliquait même aux barres de longueur finie.

(2) Fourier, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XII, 1819.

(3) Despretz, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XIX et XXVI, 1822 et 1824.

reprit les expériences de Biot et les fit avec plus de soin. L'extrémité A (*fig.* 38) était chauffée par un quinquet C dont la flamme se maintenait constante. La barre traversait ensuite un écran D qui la préservait du rayonnement, et les thermomètres 1, 2, 3, ..., qui étaient très petits, plongeaient dans des trous assez étroits pour ne point altérer sensiblement la continuité de la barre. Pour leur donner un coefficient de conductibilité extérieure identique, Despretz enduisait d'une couche mince de noir de fumée la surface des barres qu'il employait. Voici les nombres de Despretz; ils prouvent que le quotient $2n$ est constant pour les métaux, mais qu'il ne l'est point pour le marbre, ce qui n'a rien d'étonnant, car cette substance est rarement homogène.

NUMÉRO des thermomètres.	CUIVRE.		FER.		PLOMB.		MARBRE BLANC.	
	Excès y.	$2n$.	Excès y.	n.	Excès y.	$2n$.	Excès y.	$2n$.
1	66°,36	"	62°,90	"	65°,13	"	63°,91	"
2	46,28	2,14	36,69	2,34	29,42	2,72	6,08	10,83
3	32,62	2,15	20,52	2,34	14,93	2,64	1,93	3,87
4	24,32	2,11	12,32	2,33	9,99	"	1,47	"
5	18,63	2,17	8,19	2,31	"	"	"	"
6	16,18	"	8,61	"	"	"	"	"

De ces divers résultats il est aisé de déduire les rapports des coefficients de conductibilité des substances étudiées. On a, en effet, pour une première barre,

$$e^{ai} + e^{-ai} = 2n, \quad e^{ai} = n + \sqrt{n^2 - 1},$$

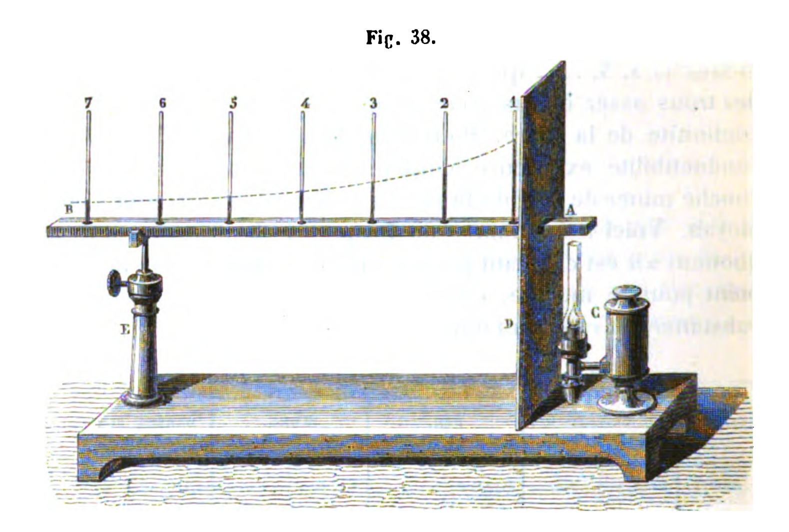
$$a = \frac{1}{i} \log(n + \sqrt{n^2 - 1}) = \sqrt{\frac{hp}{ks}}$$

et, pour une autre substance,

$$a' = \frac{1}{i} \log(n' + \sqrt{n'^2 - 1}) = \sqrt{\frac{h'p'}{k's'}}.$$

Dans les expériences précédentes, toutes les barres avaient la même forme et la même section; de plus elles étaient recou-

Fig. 38.



vertes d'un même vernis; par conséquent, h, p, s étaient respectivement égaux à h', p', s', et l'on avait

$$\frac{k}{k'} = \frac{\log^2(n' + \sqrt{n'^2 - 1})}{\log^2(n + \sqrt{n^2 - 1})}.$$

Despretz, ayant pris comme terme de comparaison le coefficient de l'or, est arrivé aux nombres qu'on trouvera dans le Tableau suivant. Connaissant maintenant, d'une part, le rapport de ces coefficients, de l'autre, la valeur absolue de l'un d'eux, on peut calculer tous les autres. C'est ce que l'on a fait ci-après, en admettant comme exact le nombre 0,0382 donné par Péclet pour la conductibilité absolue du plomb :

	Coefficients de conductibilité	
	relatifs.	absolus.
Or....................	1000,0	0,2128
Argent.................	973,0	0,2071
Platine................	981,0	0,2087
Cuivre.................	897,0	0,1900

	Coefficients de conductibilité relatifs.	absolus
Fer	374,3	0,0795
Zinc	363,0	0,0774
Étain	303,9	0,0646
Plomb	179,6	0,0382
Marbre	23,0	0,0049
Porcelaine	12,2	0,0024
Terre de fourneaux	11,4	0,0023

Les coefficients de conductibilité absolus, calculés comme il vient d'être dit, sont certainement beaucoup trop faibles; mais les nombres mêmes qui se rapportent aux coefficients relatifs ne méritent pas une grande confiance.

Dans toutes les expériences précédentes, les barres métalliques étaient nécessairement assez grosses, puisqu'il fallait y creuser des cavités pour introduire les thermomètres; par conséquent, il est probable que la température n'était pas exactement la même dans toute l'étendue d'une section normale, et l'on pouvait craindre que les cavités, bien que remplies de mercure, n'altérassent l'homogénéité des métaux étudiés. Ces causes probables d'erreur déterminèrent Langberg ([1]) à remplacer les grosses barres par des fils très fins et à mesurer leurs températures en divers points, par une petite pile thermo-électrique formée de deux éléments seulement, dont la soudure était appliquée et pressée sur le contour du fil. Cette pile se reliait avec un galvanomètre, et les températures aux points touchés se déduisaient des déviations de l'aiguille aimantée. Ces expériences, trop peu soignées, ont donné des résultats qui ne sont point en rapport avec la théorie de Fourier.

MM. Wiedemann et Franz ([2]) ont repris ces expériences par la même méthode, mais avec plus de précautions. Les barres employées avaient environ $0^m,50$ de longueur et $0^m,006$ de diamètre; elles étaient argentées par la galvanoplastie

([1]) Langberg, *Annales de Poggendorff*, t. LXVI, p. 1; 1845.

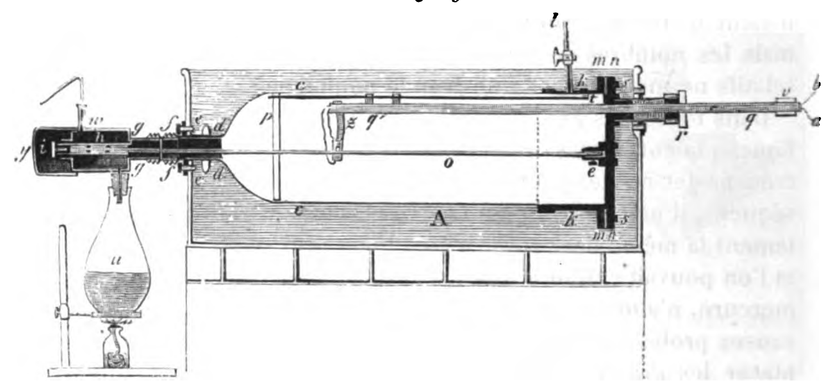
([2]) Wiedemann et Franz, *Annales de Poggendorff*, t. LXXXIX, p. 497; et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI, p. 107; 1854.

et polies au gratte-brosse. On pouvait donc les considérer comme ayant la même conductibilité extérieure.

Ces barres sont fixées horizontalement dans une longue cloche en verre, dont l'ouverture est fermée par une plaque de cuivre *ss* (*fig.* 39); elles s'appuient d'une part sur un support métallique *e*, et traversent par leur autre extrémité la tubulure *dd*, et un tube *gg* qui, d'abord large, se rétrécit en *h* et se ferme par une vis *i*. La partie rétrécie *h* est entourée d'une



Fig. 39.



étuve *yw* qui reçoit la vapeur fournie par une chaudière *u*, et par conséquent l'extrémité de la barre est amenée à une température sensiblement constante et égale à 100°.

La pince thermo-électrique (¹) se voit en *z*, fixée à l'extrémité d'un tube de verre *qq'*, et les deux fils qui reçoivent le courant traversent ce tube jusqu'en *ab* pour se rejoindre ensuite au galvanomètre. Enfin ce tube *qq'* est mobile dans une boîte à étoupes *r*, et pouvant être enfoncé plus ou moins, il permet de faire glisser la pince sur la barre et de l'amener successivement en divers points de la règle.

(¹) Dans les expériences ultérieures, MM. Wiedemann et Franz ont creusé dans les tiges employées des cavités destinées à contenir du mercure et des thermomètres, c'est-à-dire sont revenus, sur un point, à la méthode de Despretz : les résultats obtenus n'ont pas été altérés par ce nouveau mode d'opération.

On a commencé par déterminer, au moyen d'expériences directes, les rapports des déviations galvanométriques aux températures des points touchés. Cela se faisait en échauffant, dans l'appareil même, un cylindre creux d'acier rempli de mercure et contenant un thermomètre. Pendant que celui-ci mesurait la température, le galvanomètre indiquait la déviation correspondante, et l'on construisit une Table faisant connaître les températures pour chacune des déviations.

Cela fait, quand on opérait sur une barre, on plaçait successivement la pince en des points équidistants $x, x+i, x+2i, \ldots,$ et l'on calculait comme précédemment les rapports $\frac{y+y_2}{y_1}$, $\frac{y_1+y_3}{y_2}, \ldots$. Ces rapports furent trouvés égaux entre eux, soit que l'on fît les mesures dans le vide, soit qu'on les reprît dans l'air.

On put ensuite calculer comme précédemment les rapports des coefficients de conductibilité, et l'on trouva les résultats qui suivent. MM. Wiedemann et Franz ont ensuite fait remarquer que ces conductibilités diffèrent très peu des conductibilités électriques que nous étudierons par la suite : cette conclusion n'a pas été confirmée par les expériences les plus récentes [1].

	Coefficients de conductibilité	
	électrique relative.	calorifique relative.
Argent	100,0	100,0
Cuivre	73,3	73,6
Or	58,5	53,2
Laiton	21,5	23,6
Zinc	24,0	19,0
Étain	22,6	14,5
Fer	13,0	11,9
Acier	»	11,6
Plomb	10,7	8,5
Platine	10,3	8,4
Palladium	»	6,3
Bismuth	1,9	1,8

[1] *Voir* t. IV, 1er fascicule, au Chapitre de la *Mesure des conductibilités*.

MESURES FONDÉES SUR L'OBSERVATION DE L'ÉTAT VARIABLE. — Les méthodes que nous avons exposées jusqu'ici sont fondées sur la mesure des températures à l'état permanent. L'observation de l'état variable permet d'arriver plus sûrement à la mesure absolue des coefficients de conductibilité.

La théorie fournit, en effet, pour représenter l'état variable d'un corps à partir d'un état initial connu (correspondant à l'instant où l'on cesse de chauffer), des équations différentielles que nous ferons connaître et qui ne dépendent que des coefficients de conductibilité interne et externe, et de quantités fournies par l'observation. On peut, dans un certain nombre de cas, intégrer les équations et en déduire, en vaeur absolue, les deux coefficients.

M. Neumann [2] a réalisé des expériences consistant à chauffer une barre métallique par une de ses extrémités, puis à supprimer la source calorifique et à observer la marche du refroidissement en différents points. Voici les nombres qu'il a obtenus pour le coefficient de conductibilité intérieure, ramenés au système C.G.S. :

Substances.	Conductibilité calorifique absolue.
Cuivre	1,108
Laiton	0,302
Zinc	0,307
Maillechort	0,109
Fer	0,164
Houille	0,0003
Soufre fondu	0,00055
Glace	0,0052

Les conductibilités relatives déterminées par MM. Wiedemann et Franz ont entre elles des rapports presque identiques à ceux des conductibilités absolues données par M. Neumann. Ainsi, d'après les premiers, le rapport de la conductibilité du cuivre à celle du fer est 6,18 et 6,76 d'après le dernier. En admettant le nombre de Neumann pour la conductibilité absolue

---

([1]) F. NEUMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 183; 1862. *Voir* aussi VERDET, *Conférences de Physique faites à l'École Normale*, p. 1 et suiv.

du fer, les expériences de Wiedemann et Franz fourniront, pour les conductibilités absolues, les valeurs suivantes :

Argent	1,36
Cuivre	1,00
Or	0,725
Laiton	0,321
Zinc	0,258
Étain	0,197
Fer	0,164
Acier	0,158
Plomb	0,115
Platine	0,114
Palladium	0,086
Bismuth	0,024

M. Ångström (¹) fit aussi des expériences directes pour mesurer la conductibilité absolue des métaux. Son procédé consistait à observer l'état périodique des températures aux divers points d'une barre alternativement chauffée dans l'eau bouillante ou refroidie vers zéro, sur une portion de sa longueur prise au milieu de la barre, et à intervalles égaux de douze minutes environ. M. Ångström a déduit de ses expériences les valeurs suivantes des coefficients de conductibilité :

Cuivre	0,910	(à 51°)
	0,929	(à 38)
Fer	0,163	(à 53)
Argile et sable	0,0034	
Argile humide	0,0037	

Le nombre obtenu par M. Ångström pour la conductibilité absolue du fer coïncide presque absolument avec celui de Neumann; mais, pour le cuivre, la différence est assez considérable; le nombre de MM. Wiedemann et Franz se trouve être justement la moyenne de ceux de Neumann et d'Ångström. Il faut sans doute attribuer ces différences à la difficulté d'obtenir des barres des métaux très conducteurs parfaitement

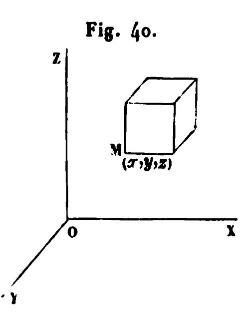
(¹) Ångström, *Ann. de Pogg.*, t. CXIV, p. 513, t. CXVIII, p. 423, et t. CXXIII, p. 628, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LXVII, p. 379, 1862.

homogènes et identiques entre elles. Ainsi le nombre de MM. Wiedemann et Franz, relatif au cuivre, est la moyenne de déterminations faites par eux sur deux échantillons différents; et, pour un même échantillon, les nombres trouvés à l'aide de diverses portions de la barre diffèrent plus entre eux que leur moyenne ne diffère de celle qui se rapporte à l'argent.

En ce qui concerne la variation du coefficient de conductibilité des solides avec la température, on ne possède que des renseignements peu nombreux et contradictoires. Cette variation est d'ailleurs peu sensible.

Cas général de la conductibilité. — Il nous reste à indiquer comment on parvient aux équations générales du problème de la conductibilité dans le cas des corps solides isotropes.

Fig. 40.



Considérons un corps quelconque homogène et isotrope. Soient x, y, z, V les coordonnées rectangulaires et la température de l'un de ses points M au temps t; V est une fonction continue des coordonnées et du temps

$$V = f(x, y, z, t).$$

Par le point M (*fig.* 40) menons trois plans parallèles aux plans coordonnés, et concevons un parallélépipède infiniment petit, construit sur ces trois plans, avec les longueurs d'arête dx, dy, dz. A travers la face P du parallélépipède parallèle au plan des zy, passe, dans le sens OX et pendant le temps dt, une quantité de chaleur proportionnelle au coefficient de conductibilité k de la substance, à la surface $dy\,dz$ de la face P, et enfin à $-\frac{dV}{dx}$ et à dt,

$$-k\,dy\,dz\,\frac{dV}{dx}\,dt,$$

celle qui sort par la face P′ sera de même

$$-k\,dy\,dz\,dt\,\frac{d\left(V + \frac{dV}{dx}dx\right)}{dx} = -k\,dy\,dz\left(\frac{dV}{dx} + \frac{d^2V}{dx^2}dx\right)dt.$$

Si l'on se borne à considérer les faces P et P', le gain de chaleur est

$$k\,dx\,dy\,dz\,\frac{d^2V}{dx^2}\,dt.$$

De la même manière les deux autres couples de faces donnent lieu, pendant le temps dt, aux absorptions de chaleur

$$k\,dx\,dy\,dz\,\frac{d^2V}{dy^2}\,dt,$$

$$k\,dx\,dy\,dz\,\frac{d^2V}{dz^2}\,dt,$$

soit, pour le gain total de chaleur,

$$k\,dx\,dy\,dz\left(\frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}\right)dt.$$

Désignons par C la chaleur spécifique de la substance et par ρ sa densité. La température du parallélépipède subit, par suite du gain de chaleur, l'accroissement $\frac{dV}{dt}\,dt$, et par suite on peut exprimer la chaleur absorbée par

$$C\rho\,dx\,dy\,dz\,\frac{dV}{dt}\,dt.$$

Égalant ces deux expressions, on obtient l'équation différentielle du problème

$$(17)\qquad \frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}=\frac{C\rho}{k}\,\frac{dV}{dt}.$$

Cette équation se rapporte à l'état variable des températures. Quand l'état permanent est atteint, c'est-à-dire que chaque point est arrivé à une température V qui ne varie plus avec le temps, $\frac{dV}{dt}=0$, et l'équation (17) se réduit à

$$(18)\qquad \frac{d^2V}{dx^2}+\frac{d^2V}{dy^2}+\frac{d^2V}{dz^2}=0.$$

Les équations (17) et (18) sont de la plus haute importance dans diverses parties de la Physique mathématique ([1]).

L'équation (18) exprime la condition la plus générale à laquelle doit satisfaire, pour être stable, la distribution des températures dans un milieu conducteur. Pour déterminer complètement la fonction V, il faut connaître, dans chaque cas, la manière dont la chaleur s'introduit dans le corps par certains points de la surface libre et la manière dont elle en sort. On peut supposer, par exemple, qu'une portion limitée de la surface est en rapport avec un milieu dont la température a une valeur constante C, tandis que le reste de cette surface est en rapport avec un milieu à température $D < C$. Soient alors $d\sigma$ un élément de surface, h et h' les coefficients de conductibilité extérieure relatifs aux deux milieux, et désignons par dn une petite longueur prise sur la normale à l'élément $d\sigma$ et dirigée soit vers l'intérieur ou vers l'extérieur du solide, suivant qu'il y a de la chaleur absorbée ou dégagée au point correspondant; on aura

(19) $$-k\frac{dV}{dn}d\sigma = h(C - V)d\sigma$$

en un point quelconque de la surface qui absorbe de la chaleur et

(19 *bis*) $$-k\frac{dV}{dn}d\sigma = h'(V - D)d\sigma,$$

en tout point de la surface par où se perd la chaleur. Les équations (19) et (19 *bis*) sont dites les *équations à la surface* et achèvent de définir la fonction V.

SURFACES ISOTHERMES. — LIGNES ET CANAUX DE PROPAGATION. — L'équation

(20) $$V = \varepsilon,$$

([1]) L'équation (18) convient en particulier pour représenter les pressions V au sein d'un liquide incompressible en mouvement, les potentiels électriques V aux différents points d'un conducteur à trois dimensions traversé par un courant stationnaire, le potentiel V dans l'espace extérieur à un système de corps électrisés ou dans l'intérieur d'un conducteur électrisé (*voir* t. I), etc.

De même l'équation (17) se rapporte à l'état variable d'un courant, etc., etc.

où ε est une constante quelconque, représente une surface passant par tous les points du solide dont la température est ε. Une telle surface se nomme *surface isotherme*. Le coefficient ε est le *paramètre thermométrique*.

La chaleur, n'ayant aucune tendance à se propager d'un point à un autre sur une surface à température constante, se propage normalement aux surfaces isothermes.

Donnons au paramètre thermométrique des accroissements égaux et infiniment petits $d\varepsilon$; nous obtiendrons une série de surfaces isothermes infiniment voisines, et, si nous considérons une ligne astreinte à être normale à toutes ces surfaces (trajectoire orthogonale), ce sera ce qu'on appelle une *ligne de propagation*.

A l'état permanent ([1]), le flux de chaleur qui traverse en une unité de temps un élément $d\sigma$ de la surface isotherme $V = \varepsilon$ a pour expression $-k\,d\sigma\,\frac{dV}{dn}$. Prenons pour valeur de dV la quantité fixe $d\varepsilon$; la quantité dn est alors la portion de normale interceptée entre la surface $V = \varepsilon$ et $V = \varepsilon + d\varepsilon$. Les flux de chaleur qui traversent des surfaces égales $d\sigma$, en différents points de la surface isotherme $V = \varepsilon$, sont donc en raison inverse de la distance normale dn de cette surface à la surface $V = \varepsilon + d\varepsilon$. Là où les deux surfaces sont très voisines, le flux de chaleur est considérable; il est faible là où elles sont écartées; il est constant si les deux surfaces sont partout équidistantes.

On voit de même que, le long d'une même ligne de propagation, le flux de chaleur $-k\frac{d\varepsilon}{dn}$, rapporté à l'unité de surface, varie en raison inverse des segments dn découpés sur cette ligne par les surfaces isothermes successives correspondant à des accroissements $d\varepsilon$ égaux du paramètre thermométrique.

Prenons sur l'une des surfaces isothermes une étendue tra-

([1]) Les théorèmes qui suivent s'étendent aussi à l'état variable; mais alors les surfaces isothermes et les lignes de propagation se déforment d'une manière continue, et le flux de chaleur $-k\frac{dV}{dn}d\sigma$ rapporté à l'unité de temps varie aussi d'une manière continue.

versée, pendant l'unité de temps, par l'unité de chaleur, et considérons l'ensemble des lignes de propagation qui passent par son contour; ces lignes, prolongées jusqu'à la surface libre du corps, formeront une sorte de tube ou de canal, parcouru dans toute son étendue par un même flux de chaleur de 1^{cal} par seconde. Cette chaleur pénètre par une portion de surface libre interceptée par le canal et sort par une deuxième portion de surface libre, après avoir traversé normalement toutes les surfaces isothermes que rencontre le tuyau. Les parois du tuyau ne livrent passage à aucun mouvement calorifique.

La considération des surfaces isothermes, des lignes et des canaux de propagation permet de se représenter d'une manière très nette et de figurer, d'après les principes ordinaires de la Géométrie descriptive, la distribution des températures et le mouvement de la chaleur dans les corps conducteurs. Il est utile de se familiariser avec ces surfaces, ces lignes et ces canaux, dont l'usage tend à se généraliser de plus en plus dans diverses branches de la Physique moderne.

Nous avons étudié la propagation de la chaleur dans un mur indéfini. Dans ce cas les surfaces isothermes sont des plans parallèles aux deux faces du mur et équidistants; les lignes de propagation sont normales aux faces du mur, et les canaux de propagation sont des cylindres droits, de section invariable.

Concevons deux murs accolés, d'épaisseurs e et e', de conductibilités k et k', dont les faces extrêmes sont maintenues aux températures A et B; il est évident que les surfaces isothermes sont encore des plans parallèles aux faces des murs, et que la surface de séparation est elle-même une surface isotherme. Quant à l'espacement de ces surfaces, il suffit de remarquer que le flux de chaleur à travers l'unité de surface de l'un de ces plans est $-k\frac{d\varepsilon}{dn}$ dans le premier mur, $-k'\frac{d\varepsilon}{dn'}$ dans le second, et, puisque les deux flux doivent être égaux, on a

$$\frac{dn}{dn'}=\frac{k}{k'};$$

l'espacement des plans isothermes dans chaque mur est proportionnel au coefficient de conductibilité correspondant.

La considération des surfaces isothermes et des canaux de propagation peut quelquefois dispenser d'avoir recours, pour la détermination de V, à la méthode générale qui consiste dans l'intégration des équations (18) et (19). Comme exemples, considérons le cas d'une sphère creuse de rayons intérieur et extérieur r et R, et dont les deux surfaces sont maintenues aux températures constantes A et B. Dans ce cas, il est évident que les surfaces isothermes sont des sphères concentriques, et les lignes de propagation des rayons. Les sections des tubes de propagation, à différentes distances du centre, sont proportionnelles au carré du rayon ρ des surfaces isothermes correspondantes, et par suite le flux de chaleur $-k\frac{dV}{d\rho}$, correspondant à l'unité de surface sur l'une quelconque des surfaces isothermes, est, en raison inverse de ρ^2,

$$-k\frac{dV}{d\rho}=\frac{m}{\rho^2}:$$

on a donc

$$V=\frac{m}{k}\frac{1}{\rho}+n;$$

m et n sont deux constantes à déterminer par les conditions relatives aux surfaces de rayon r et R, dont les températures sont A et B :

$$A=\frac{m}{k}\frac{1}{r}+n,$$

$$B=\frac{m}{k}\frac{1}{R}+n;$$

d'où

$$m=k\frac{A-B}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}},\quad n=\frac{\frac{B}{r}-\frac{A}{R}}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}},$$

(21) $$V=\frac{(A-B)\frac{1}{\rho}+\frac{B}{r}-\frac{A}{R}}{\frac{1}{r}-\frac{1}{R}}.$$

La quantité de chaleur qui traverse la sphère en une seconde est

$$Q = 4\pi k \frac{A - B}{\frac{1}{r} - \frac{1}{R}}, \tag{22}$$

ou, si l'on pose $R - r = e$,

$$Q = 4\pi k \frac{A - B}{e} R r.$$

La quantité de chaleur qui traverserait par seconde une surface $4\pi r^2$ sur un mur de même substance et d'épaisseur e, dont les deux faces seraient maintenues aux températures A et B, serait

$$Q' = 4\pi k \frac{A - B}{e} r^2.$$

Le rapport $\frac{Q}{Q'} = \frac{R}{r}$ ne devient égal à l'unité que quand le rayon de la sphère devient infini [1].

Traitons encore le cas d'un cylindre creux, indéfini dans le sens de ses génératrices, de rayons extérieur R et intérieur r, et dont les deux surfaces sont maintenues respectivement aux températures B et A. Les surfaces isothermes sont des cylindres concentriques, les lignes de propagation des rayons. Limitons un canal de propagation par deux plans diamétraux et par deux plans perpendiculaires à l'axe du cylindre ; les sections de ce canal, par des cylindres concentriques de rayon arbitraire ρ,

---

[1] Pour mesurer le coefficient de conductibilité d'un corps, Dulong (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VIII, p. 113 et 225, 1818, et *Journal de l'École Polytechnique*, XVIIIe Cahier) avait imaginé de remplir de glace une sphère creuse plongée dans une enceinte à 100°, et de recueillir l'eau de fusion produite au bout d'un temps τ. On aurait ainsi obtenu Q, d'où l'on aurait tiré k. Dulong admettait que les sphères étaient d'assez grand rayon par rapport à leur épaisseur pour que l'on eût $Q = Q'$. Mais on ne peut admettre que les deux surfaces de la sphère soient réellement l'une à 100°, l'autre à zéro. Elles possèdent des températures intermédiaires x et y difficiles à déterminer, puisque la loi du passage de la chaleur d'un solide à un liquide immobile s'effectue en partie par conductibilité, en partie par rayonnement et par convection. L'expérience de Dulong ne peut donc être réalisée avec profit.

sont en raison inverse de ces rayons, et l'on a

$$-k\frac{dV}{d\rho}=\frac{m}{\rho}.$$

En intégrant et déterminant les constantes par les conditions à la surface, on trouve la valeur de V

(23) $$V=\frac{(B-A)\log\rho-B\log r+A\log R}{\log R-\log r}.$$

La quantité de chaleur transmise par seconde à travers une portion du cylindre de hauteur égale à 1 est

(24) $$Q=2\pi\frac{A-B}{\log R-\log r};$$

posant $R-r=e$, on transforme aisément cette expression en cette autre

$$Q=2\pi k\frac{A-B}{\log\left(1+\frac{e}{r}\right)};$$

à travers une surface $2\pi r$ d'un mur de même substance et de même épaisseur s'écoulerait une quantité Q'

$$Q'=\pi k\frac{A-B}{e}r.$$

Le rapport

$$\frac{Q}{Q'}=\frac{\frac{e}{r}}{\log\left(1+\frac{e}{r}\right)}$$

ne devient égal à l'unité que pour $r=\infty$.

Si l'on suppose le cylindre limité par deux plans perpendiculaires à l'axe, mais imperméables à la chaleur, la solution que nous venons de trouver subsiste, même quand on suppose les deux plans infiniment voisins; par suite, les équations ci-dessus se rapportent aussi au cas de la propagation de la chaleur dans un anneau plan circulaire dont les circonférences intérieure et extérieure sont maintenues aux températures A et B.

CONDUCTIBILITÉ DES CRISTAUX. — Nous n'avons considéré jusqu'ici que des solides isotropes. Si en un point de la masse d'un tel solide indéfini on suppose concentré un foyer de chaleur, celle-ci se propagera dans tous les sens avec une égale rapidité; les surfaces isothermes seront des sphères, et le flux de chaleur s'écoulera toujours normalement aux surfaces d'égale température.

Mais, dans les corps organisés ou à structure cristalline, la conductibilité intérieure peut ne pas être la même dans toutes les directions. Lamé (1) a étudié théoriquement ce mode particulier de conductibilité et démontré que, dans ce cas, les surfaces isothermes, autour d'un foyer calorifique concentré en un point, sont des ellipsoïdes à trois axes inégaux. De nombreux expérimentateurs ont établi la réalité de ce mode de conduction de la chaleur et vérifié la loi de Lamé.

MM. de la Rive et de Candolle (2) avaient déjà reconnu que le bois conduit moins bien la chaleur dans le sens perpendiculaire aux fibres que suivant le sens de leur direction, et ce fait a été vérifié par Tyndall (3) et par Knoblauch (4). M. Jannettaz (5) a constaté des différences analogues dans la conductibilité des minéraux clivables non cristallisés, tels que le gneiss ou l'ardoise par exemple; la conductibilité était plus grande dans le sens parallèle à la schistosité que dans le sens perpendiculaire.

La conductibilité des cristaux a été étudiée surtout par de Senarmont (6). A cet effet, ce savant taillait des lames minces dans les cristaux à étudier, et, les couvrant de cire pour leur donner une conductibilité extérieure uniforme, il les échauffait ensuite par un de leurs points. A cet effet, il perçait en leur

---

(1) Lamé, *Leçons sur la Théorie analytique de la chaleur;* Paris, 1861.

(2) De la Rive et de Candolle, *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XXXIX.

(3) Tyndall, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. V et VI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIX, p. 348; 1852.

(4) Knoblauch, *Annales de Poggendorff*, t. CV, p. 623; 1857.

(5) Jannettaz, *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 150, et *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 5; 1876.

(6) De Senarmont, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 457; t. XXII, p. 179; t. XXIII, p. 257; 1846-1847.

milieu un trou étroit dans lequel il engageait un fil d'argent chauffé par son extrémité. La cire fond à partir de ce trou et forme, à la limite de la fusion, un bourrelet qui persiste après le refroidissement et qui dessine une courbe isotherme. Cette courbe est un cercle quand la lame est symétrique dans tous les sens; elle est une ellipse lorsque cette symétrie n'existe point. On conçoit qu'en taillant dans un même cristal des plaques différemment inclinées par rapport aux axes de cristallisation, et en observant dans chaque cas la position de l'ellipse, on peut conclure la forme des surfaces isothermes qu'on obtiendrait si l'on échauffait la substance par un point intérieur. De Senarmont a reconnu ainsi que cette surface est un ellipsoïde.

1° Dans le système cubique, cet ellipsoïde se réduit à une sphère.

2° Dans le deuxième et le troisième système, où le cristal admet un axe de symétrie, l'ellipsoïde est de révolution autour de cet axe.

3° Dans le quatrième système, où l'on trouve trois axes inégaux perpendiculaires entre eux, l'ellipsoïde a aussi ses axes inégaux; ils ont la même direction que ceux de la cristallisation.

4° Le cinquième système possède un axe cristallographique perpendiculaire au plan des autres qui sont inclinés entre eux, et l'ellipsoïde a l'un de ses axes confondu avec le premier, et les deux autres dans des directions qu'on ne peut assigner *a priori*.

5° Enfin, dans le sixième système, où l'on trouve trois axes de cristallisation inclinés entre eux, les axes de l'ellipsoïde isotherme n'ont pas de direction qu'on puisse formuler en loi.

Les recherches plus récentes de M. von Lang [1] et de M. Jannettaz ont étendu à un très grand nombre de cristaux les résultats obtenus par de Senarmont, mais sans établir de relations nouvelles et générales; nous nous bornerons à renvoyer aux Mémoires originaux.

---

(1) Von Lang, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXV, p. 29; 1867.

CONDUCTIBILITÉ DES LIQUIDES. — Le mercure possède une conductibilité comparable à celle des autres métaux : elle serait, d'après M. Gripon, égale aux 0,41 de celle du plomb. Les autres liquides transmettent très mal la chaleur, et c'est le plus souvent par des courants intestins qu'ils s'échauffent. Quand, par exemple, on place un vase cylindrique plein d'eau sur un foyer, la partie inférieure du liquide s'échauffe directement, et, devenant en même temps moins dense, elle s'élève dans le vase en transportant la chaleur avec elle. C'est ce que l'on montre en mêlant de la sciure de bois au liquide. On la voit monter contre les parois, redescendre vers l'axe et accuser ainsi l'existence d'un courant liquide continu, ascendant dans les points qui s'échauffent le plus et descendant dans les parties qui ne subissent point l'action directe du feu.

Au contraire, toutes les fois qu'on empêche ces déplacements intérieurs de se produire, on diminue presque jusqu'à l'annuler la transmission calorifique. Si l'on échauffe de l'eau par sa surface supérieure, les couches qui éprouvent l'action du foyer restent au sommet, et l'on ne parvient que très lentement à augmenter la température des parties sous-jacentes.

Rumford (1) plaça dans deux cylindres de verre identiques des quantités égales d'eau qu'il fit congeler ; puis il versa au-dessus 1^{kg} d'eau à 100° dans le premier vase et 1^{kg} d'eau à zéro dans le second. Aussitôt les couches qui touchaient à la glace prirent leur maximum de densité, arrivèrent à 4° et s'interposèrent, comme un écran mauvais conducteur, entre la glace et le liquide supérieur, qui était à 100° dans le premier vase et à zéro dans le second. Au bout d'un temps suffisamment long, on reconnut, par des pesées, que la même quantité de glace avait été fondue dans les deux appareils, et que, par conséquent, la masse d'eau à 100° qui se trouvait dans le premier n'avait point envoyé de chaleur par conductibilité jusqu'à la glace.

Si l'on prend deux ballons égaux, le premier vide, le second bourré de coton cardé, tous deux munis d'un thermomètre

(1) RUMFORD, *Experimental essays*, essay III, et *Journal de Physique de Delamétherie*, t. IV.

placé au centre, et qu'on y verse des poids égaux d'eau bouillante, elle se refroidit rapidement dans le vase où elle est libre, et très lentement dans celui où ses mouvements sont gênés par le coton. Inversement, si tous deux sont à la température de l'atmosphère et qu'on les plonge dans de l'eau bouillante, on voit que le réchauffement (comme précédemment le refroidissement) se fait très vite dans le premier ballon, et qu'il est à peu près nul dans le second.

Ces expériences montrent donc que la conductibilité de l'eau est très faible. Rumford allait même plus loin et niait qu'elle existât. Il pensait que les échauffements ou les refroidissements que l'on observe dans l'expérience précédente ne sont dus qu'à l'impossibilité où l'on est d'annuler complètement les mouvements du liquide. Cependant Nicholson (¹), puis Murray (²), ont fait voir que les liquides échauffés par le haut transmettent de la chaleur à des thermomètres disposés au-dessous de leur surface, même quand ils sont contenus dans des vases de glace à zéro qui ne peuvent s'échauffer.

Despretz (³) reprit ensuite cette question, et non seulement il confirma l'existence de cette conductibilité, mais il prouva que les liquides suivent la loi de Fourier. Il fit disposer un tonneau en bois B (*fig.* 41), qui avait $1^m,50$ de hauteur, que l'on remplissait d'eau, et qui était percé d'ouvertures où s'enfonçaient des thermomètres, 1, 2, ..., 7, dont les réservoirs étaient alignés sur l'axe. Au sommet de ce tonneau se trouvait un vase de cuivre A contenant de l'eau chaude que l'on faisait arriver par un tube CA, et qui s'échappait par un autre conduit DE. Toutes les précautions étaient prises pour éviter des réchauffements par rayonnement.

L'expérience ayant été prolongée pendant trente-six heures et l'état stationnaire étant atteint depuis longtemps, on trouva que les excès de température des thermomètres suivaient la loi de Fourier : $y = Ae^{-ax}$.

(¹) NICHOLSON, dans son *Journal*, t. V, p. 197.

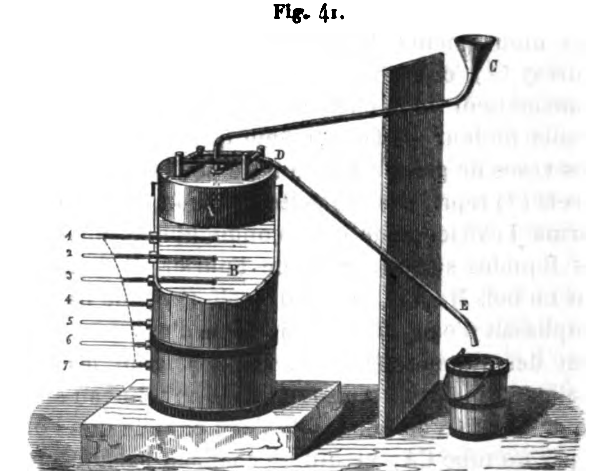
(²) MURRAY, *System of Chemistry*, 3ᵉ édition, t. Iᵉʳ, p. 305.

(³) DESPRETZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XIX, p. 97, et t. XXXIV, p. 422; 1824-1827.

Thermomètres.	Excès.	Quotients.
1	29,21	»
2	20,57	1,42
3	14,78	1,39
4	10,35	1,41
5	7,22	1,43
6	5,03	1,44

De nombreuses recherches sur la conductibilité des liquides ont été entreprises dans ces dernières années, notamment par MM. Paalzow (¹), Guthrie (²), Lundquist (³) et Winkelmann (⁴),

Fig. 41.



mais elles n'ont pas fourni de résultats bien concordants. Nous nous bornerons à citer, à titre de renseignement, les nombres suivants, trouvés par M. Lundquist en employant la méthode d'Ångström.

(¹) Paalzow, *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 618; 1867.
(²) Guthrie, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXXV et XXXVII.
(³) Lundquist, voir le *Traité de Physique* de Wüllner, 3e édition, p. 298.
(⁴) Winkelmann, *Ibid.*

Liquides.	Densité.	Conductibilité absolue.
Solutions de sulfate de zinc.	1,237	0,00164
	1,252	0,00158
	1,382	0,00158
Eau	1	0,00155
Eau salée	1,178	0,00149
Acide sulfurique	1,123	0,00150
	1,207	0,00145
	1,372	0,00126

CHAPITRE II.

LOIS EMPIRIQUES DU REFROIDISSEMENT. CONDUCTIBILITÉ DES GAZ.

Formule de Newton. — Recherches de Dulong et Petit : 1° expériences préliminaires; 2° expériences dans le vide; 3° expériences dans les gaz. — Expériences de de la Provostaye et Desains.

Anciennes expériences sur la conductibilité des gaz. — Mesure de leur conductibilité. — Théorie mécanique de la conductibilité des gaz.

LOIS DU REFROIDISSEMENT.

Pour étudier la conductibilité des solides et des liquides, nous nous sommes placés dans quelques cas très simples, tels que ceux du mur et de la barre, et il nous a suffi, pour mesurer les coefficients de conductibilité, de posséder quelques notions très élémentaires sur la manière dont la chaleur pénètre dans les corps et dont elle les abandonne. La question de la conductibilité des gaz est beaucoup plus compliquée; car, s'il est difficile, dans le cas des liquides, de se mettre à l'abri des courants, *a fortiori* les gaz, plus dilatables et plus mobiles, sont-ils sujets à éprouver, sous l'influence de la chaleur, des mouvements variables et continus qui mêlent toutes leurs parties, et tendent à établir dans toute leur masse une température uniforme. Aussi les physiciens ont-ils longtemps désespéré de pouvoir mesurer la conductibilité des gaz.

Après bien des essais infructueux, on a trouvé la solution du problème dans l'étude d'une question en apparence encore plus compliquée, celle de la vitesse du refroidissement d'un corps dans une enceinte vide d'abord et remplie ensuite, sous une pression très faible, du gaz que l'on veut étudier. Nous sommes ainsi conduits à exposer avec quelques développe-

ments les expériences auxquelles a donné lieu l'étude du refroidissement, bien que leurs résultats aient aujourd'hui perdu une partie de l'intérêt qu'on y a longtemps attaché.

FORMULE DE NEWTON ([1]). — Considérons un corps dont tous les points sont à la même température, et supposons-le enfermé dans une enceinte dont la température est plus basse. Sa surface libre est le siège d'un mouvement calorifique, et l'on peut admettre que, si l'excès t de sa température sur celle de l'enceinte est suffisamment petit, la quantité de chaleur qui passe par unité de temps à travers l'unité de surface est proportionnelle à cet excès. Soit S la surface totale ; le corps perdra pendant le temps dx une quantité de chaleur dQ,

$$dQ = ESt\,dx;$$

E est un coefficient caractéristique de la nature du corps soumis au refroidissement et de l'état de sa surface, ainsi que de la nature, de la densité, de l'état de repos ou de mouvement, etc., du milieu ambiant. Soient P le poids du corps, C sa chaleur spécifique ; la perte de chaleur dQ produira un abaissement de température $-\,dt$, tel que

$$dQ = -\,PC\,dt.$$

On a donc

$$\frac{dt}{dx} = -\frac{ES}{PC}t. \tag{1}$$

Le quotient $-\frac{dt}{dx}$ s'appelle la *vitesse de refroidissement*; on voit que cette quantité est proportionnelle à l'excès de température. La formule (1) exprime ce que l'on appelle la *loi de Newton*.

En intégrant l'équation (1) et exprimant que, pour $x = 0$, l'excès est égal à t_0, on obtient la loi suivant laquelle doivent varier les températures du corps qui se refroidit

$$t = t_0 e^{-\frac{ES}{PC}x}. \tag{2}$$

([1]) NEWTON, *Transactions philosophiques*, 1701, n° 270; *Principes*, livre III, prop. 8, coroll. 4; *Opuscules*, t. II, p. 423, opuscule 21.

Pour savoir dans quels cas les hypothèses qui nous ont conduits à la loi de Newton sont acceptables, il suffit de déterminer expérimentalement les limites entre lesquelles la formule (2) se trouve vérifiée.

Pour cette étude, on peut se contenter de prendre un thermomètre, de mesurer de minute en minute l'excès t de sa température sur le milieu environnant, et de chercher ensuite si ces excès décroissent en progression géométrique quand les temps croissent en progression arithmétique. Or, on trouve que cela est approximativement vrai quand t ne dépasse pas 50° ou 60°. On fera dans ces limites un fréquent usage des formules (1) et (2).

Quand t prend des valeurs plus grandes, la loi de Newton est moins approchée et finit par devenir tout à fait inexacte. Voici comment Delaroche (¹) a opéré pour le démontrer.

Il suspendait dans l'air un creuset de platine plein de mercure, et porté à une température T qu'on mesurait par un thermomètre plongé dans l'intérieur. Ce creuset envoyait dans tous les sens et dans chaque direction déterminée une quantité de chaleur qui, si la loi de Newton est vraie, était proportionnelle à l'excès $T - \theta$.

A une certaine distance était suspendu un thermomètre très sensible qui recevait une portion de la chaleur émise, qu'on peut représenter par $A(T - \theta)$; il s'échauffait, arrivait à une température maximum T′, beaucoup plus petite que T; il rayonnait dans tous les sens, et ce rayonnement, qui n'était pas sensiblement modifié par la présence du creuset, puisque celui-ci sous-tendait un angle très petit, peut être représenté par $B(T' - \theta)$. Au moment de l'équilibre, on a

$$A(T - \theta) = B(T' - \theta), \quad \frac{T - \theta}{T' - \theta} = \frac{B}{A}.$$

Or, le thermomètre étant toujours à une température basse, la loi de Newton s'y applique, tandis que, le creuset étant très échauffé, on ne sait pas si $A(T - \theta)$ est l'expression exacte de

(¹) Delaroche, *Sur le calorique rayonnant* (*Journal de Physique de Delamétherie*, t. LXXV, p. 201); et *Traité de Physique de Biot*, t. IV, p. 628.

la perte de chaleur qu'il éprouve. Mais, si cette expression est vraie, le rapport de $T - \theta$ à $T' - \theta$ sera constant, et réciproquement; par conséquent, il suffit de chercher si ce rapport est invariable ou non pour justifier ou infirmer la loi de Newton.

Il faut remarquer qu'il n'est pas nécessaire que le creuset soit maintenu à une température constante : il suffit que l'on observe le moment où le thermomètre atteint un maximum; car alors les pertes et gains de chaleur de ce thermomètre pendant un temps très court ne diffèrent que d'un infiniment petit de ce qu'elles seraient si T demeurait invariable. Voici les nombres trouvés par Delaroche; ils démontrent que la loi qui nous occupe n'est pas vraie au delà de 80° :

$T - \theta$........	81°	131°	172°	175°	205°
$t - \theta$........	4°,7	9°,1	13°,1	14°,1	17°,4
Rapport....	17,23	14,39	12,80	11,97	11,80

Il faut donc ne considérer la loi de Newton que comme une première approximation, et étudier de plus près les lois du refroidissement; c'est ce que firent Dulong et Petit ([1]) dans un travail remarquable dont nous allons exposer les parties principales.

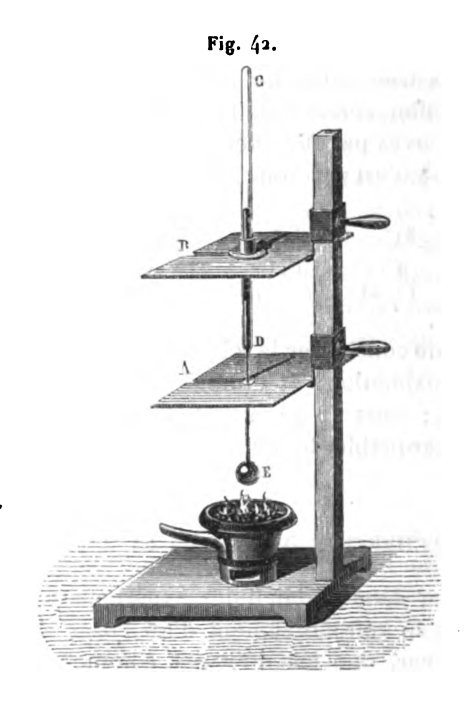
RECHERCHES DE DULONG ET PETIT.

Avant d'entrer dans le détail des expériences, il faut faire remarquer que le refroidissement d'un corps dépend de sa conductibilité; car, une fois qu'il est commencé, les parties extérieures deviennent moins chaudes que les couches profondes, et la surface perd d'autant plus de chaleur, par rayonnement, qu'elle en reçoit davantage de l'intérieur par la conductibilité. Cette cause de complication du phénomène doit surtout se présenter dans les solides; mais on peut penser qu'elle est sensiblement nulle avec les liquides; car alors les courants intérieurs agissent pour rétablir l'uniformité de tem-

([1]) DULONG et PETIT, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. VII, p. 225 et 337; 1818.

pérature au milieu de la masse, à mesure que le rayonnement tend à la détruire. Dulong et Petit n'ont étudié que ce cas relativement simple et se sont contentés d'observer le refroidissement éprouvé par de gros thermomètres à mercure. C'était opérer avec un liquide bon conducteur qui avait le double avantage d'être à tout instant à peu près également chaud dans tous ses points et de mesurer lui-même sa température, par le

Fig. 42.



volume qu'il occupait dans la tige thermométrique. Alors le refroidissement ne dépendait plus que de la surface, et on la changeait à volonté en couvrant le réservoir, soit de noir de fumée, soit de feuilles d'argent, soit de tout autre corps appliqué sur le verre.

Ces thermomètres sont composés de deux parties qu'il faut distinguer : 1° le réservoir, qui est très gros et constitue le corps dont on veut mesurer le refroidissement : on l'échauffe directement au-dessus d'un fourneau (*fig.* 42); 2° la tige, que

l'on préserve de l'action du foyer par des écrans A et B, qui reste toujours à la température de l'enceinte et ne se refroidit pas. Elle est jointe au réservoir par un tube très étroit DE qui empêche les courants du mercure de circuler et la chaleur de se communiquer par conductibilité du réservoir à la tige. Il faudra corriger toutes les observations : 1° parce que la tige et le réservoir ont des températures différentes; 2° parce que le mercure froid de la tige rentre dans la réservoir quand la température baisse et augmente la vitesse du refroidissement. Ces deux corrections se feront au moyen de formules qu'il est facile de trouver et que nous ne donnerons pas.

Dulong et Petit ont d'abord cherché à obtenir une formule purement empirique liant, pour chaque expérience particulière, les excès t aux temps x. Après avoir échauffé le thermomètre et l'avoir placé dans les conditions où ils voulaient étudier son refroidissement, ils suivaient en même temps l'abaissement progressif de sa température et la marche d'un compteur à secondes, et à des temps représentés par

$$0,\ x_1,\ x_2,\ x_3,\ \ldots,$$

ils notaient les excès de température correspondants

$$t_0,\ t_1,\ t_2,\ t_3,\ \ldots.$$

Ils reconnurent ainsi que, pour tous leurs thermomètres et quelles que fussent les conditions dans lesquelles on les plaçait, les excès pouvaient se lier entre eux par une formule analogue à celle de Newton

$$t = t_0 A^{\alpha x + \beta x^2}. \tag{3}$$

Ils déterminaient par trois mesures, faites à trois époques différentes, les paramètres A, α, β, qui sont, bien entendu, variables avec le thermomètre et avec toutes les circonstances qui influent sur le refroidissement, et, en mettant leurs valeurs dans la formule (3), ils obtenaient empiriquement la valeur de t. Sa dérivée prise en signe contraire,

$$V = -\frac{dt}{dx} = -t(\alpha + 2\beta x)\log A, \tag{4}$$

représente, empiriquement aussi, la vitesse du refroidissement.

De la première formule, on peut déduire la valeur de x qui correspond à un excès quelconque t, remplacer cette valeur dans la seconde et calculer la vitesse de refroidissement qui correspond à cet excès. Ce calcul fait, Dulong et Petit abandonnaient définitivement les formules (3) et (4), et, ne conservant que les valeurs calculées de V, ils les comparaient entre elles, dans l'espoir de substituer à des formules dénuées de sens physique des expressions plus rationnelles donnant les véritables lois du refroidissement.

1° **EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES.** — Il fallait d'abord se rendre compte des diverses circonstances qui peuvent influer sur la vitesse du refroidissement. Supposons d'abord que le corps qui se refroidit est placé dans une enceinte vide d'air. Le refroidissement ne résulte que du rayonnement et sa vitesse v doit dépendre de tous les éléments qui peuvent établir une différence entre les divers thermomètres : 1° de la masse M du liquide thermométrique; 2° de sa nature N; 3° de la forme et de l'étendue de la surface extérieure S du réservoir; 4° de la nature et de l'état de cette surface, c'est-à-dire d'un coefficient spécifique E; elle doit dépendre encore, 5° de la température θ de l'enceinte et 6° de l'excès t du thermomètre. En réunissant toutes ces influences, on voit que v sera une fonction de M, N, S, E, t, θ. Posons

$$(5) \qquad v = F(M, N, S, E, t, \theta).$$

Mais habituellement un corps se refroidit non seulement par le rayonnement, mais encore par le gaz au milieu duquel il est plongé, car ce gaz s'échauffe au contact de la surface et enlève de la chaleur : 1° en raison de sa conductibilité propre, dont nous constaterons ultérieurement l'existence; 2° par suite des courants qui s'établissent dans sa masse ou par convection ; mais ces deux modes de transport de la chaleur n'ont pas été distingués par Dulong et Petit; d'où il résulte que leurs recherches sur le pouvoir refroidissant des gaz n'ont pu fournir que des formules empiriques applicables,

entre certaines limites, à l'appareil même qu'ils employaient, mais manquant tout à fait de généralité. Dulong et Petit ont admis que la chaleur enlevée par le gaz pouvait varier seulement avec sa nature G, avec sa pression p, avec sa température θ, avec l'excès t de température du corps échauffé, enfin avec les éléments qui différencient les divers thermomètres entre eux,

D'après cela, Dulong et Petit ont considéré la vitesse totale du refroidissement V comme composée de deux termes seulement (il aurait fallu en distinguer trois), l'un v [(formule 5)], qui représente l'effet du rayonnement; l'autre P, qui représentera en bloc le pouvoir refroidissant du gaz par conductibilité et par convection; et ils ont posé

$$P = \Phi(M, N, S, E, G, p, t, \theta);$$

par suite,

$$(6) \qquad V = F(M, N, S, E, \theta, t) + \Phi(M, N, S, E, G, p, t, \theta).$$

Pour compléter cette longue énumération, il faudrait dire encore que le refroidissement est une fonction de la grandeur de l'enceinte, de la nature de ses parois et de toutes les circonstances qui font changer la chaleur qu'elle absorbe, qu'elle prend au gaz et qu'elle renvoie vers le thermomètre. Il faudrait enfin exprimer que la vitesse V dépend essentiellement de l'espèce particulière des radiations émises. Mais Dulong et Petit ne se sont point occupés de ces influences.

La manière dont ces physiciens envisageaient la question du refroidissement leur imposait la marche à suivre dans leurs recherches; ils ont successivement étudié l'influence de chacune des variables, en laissant les autres constantes.

Influence de la masse. — On prit d'abord trois thermomètres à mercure dont les réservoirs sphériques avaient 2^{cm}, 4^{cm}, 7^{cm} de diamètre; ils différaient donc par la masse M de mercure et par l'étendue S de la surface. Après les avoir chauffés, on observa leur refroidissement dans l'air à θ°, et par les formules (3) et (4) on calcula, comme nous l'avons expliqué précédemment, les vitesses de refroidissement v_1, v_2, v_3 de ces trois thermomètres, pour des excès de température

égaux t. Naturellement ces vitesses sont d'autant moindres que la masse est plus considérable; mais on trouva que leurs rapports demeurent constants, quelle que soit la valeur commune de t. Cela prouve que, la masse et la surface changeant, les vitesses de refroidissement peuvent s'exprimer par une fonction identique multipliée par un coefficient variable avec M et S. Voici les résultats :

Influence de M *et de* S.

EXCÈS t.	V_1.	V_2.	V_3.	$\frac{V_1}{V_2}$.	$\frac{V_1}{V_3}$.
100°	18,92	8,97	5,00	2,11	3,78
80	14,00	6,60	3,67	2,12	3,81
60	9,58	4,56	2,52	2,10	3,80
40	5,93	2,80	1,56	2,12	3,80
20	2,75	1,30	0,73	2,11	3,77

Influence de la nature du liquide et de la forme du vase. — Dulong et Petit ont ensuite étudié, exactement de la même manière, les influences exercées soit par la forme du vase, soit par la nature du liquide. Pour reconnaître la première, ils employaient deux vases de même nature, l'un cylindrique, l'autre sphérique; pour observer la seconde, ils faisaient refroidir un même ballon successivement rempli de mercure, d'alcool et d'eau. Ils calculaient les vitesses correspondant à des excès égaux, et ils ont trouvé que leur rapport était constant.

Influence de la nature du liquide.

EXCÈS t.	MERCURE V.	EAU V_1.	$\frac{V}{V_1}$.
60°	3,03	1,39	0,458
50	2,47	1,13	0,452
40	1,89	0,85	0,450
30	1,36	0,62	0,456

Ces expériences montrent, en résumé, que, dans les conditions des expériences de Dulong et Petit, la vitesse totale du refroidissement V pourra être exprimée par un facteur constant m, dépendant de la surface extérieure S, de la nature N et de la masse M du liquide, multipliée par une somme de deux fonctions, l'une variant avec E, t et θ, l'autre avec E, t, θ et de plus avec la nature du gaz G et avec sa pression p. L'expression générale que nous avons posée *a priori* se réduit donc pratiquement à

$$V = mf(E, t, \theta) + m\varphi(E, G, p, t, \theta).$$

Influence de la nature de la surface. — On voit que la question commence à se simplifier; si l'on change ensuite la nature de la surface, si l'on fait refroidir, par exemple, deux vases, l'un en verre, l'autre en fer-blanc, tous deux remplis d'eau, on trouve que le rapport des vitesses correspondant à des excès égaux n'est plus constant. On en conclut qu'il ne suffit plus de multiplier par un *même* facteur constant les deux fonctions qui composent la valeur de V pour exprimer l'effet du changement de surface. On trouverait des résultats analogues pour les autres variables.

Influence de la nature de la surface.

EXCÈS t.	VERRE V.	FER-BLANC. V_1.	$\frac{V}{V_1}$.
60°	1,39	0,90	1,54
50	1,13	0,73	1,55
40	0,85	0,54	1,57
30	0,62	0,38	1,63
20	0,37	0,21	1,76

2° **EXPÉRIENCES DANS LE VIDE.** — Nous allons maintenant exposer les expériences qui ont eu pour but de chercher la forme de la fonction f relative au rayonnement dans le vide. Cette partie des recherches de Dulong et Petit est à peu près irré-

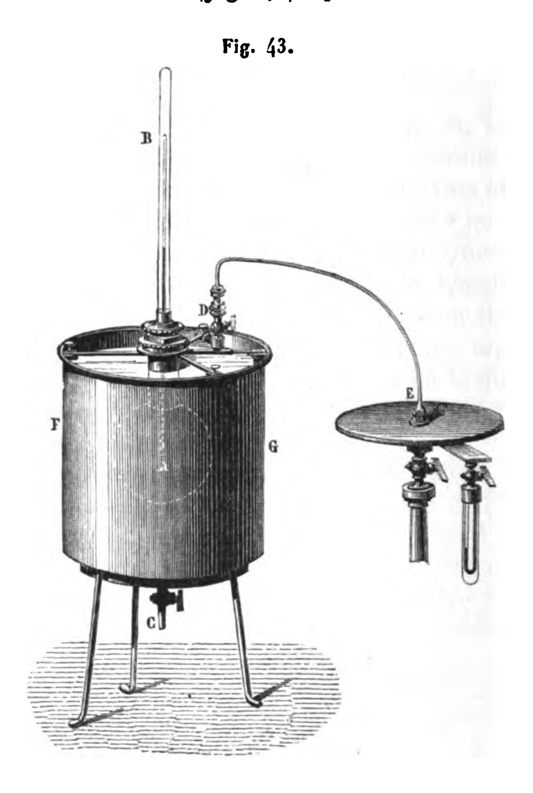
prochable, et nous apprend presque tout ce que nous savons aujourd'hui sur ce sujet.

La vitesse de refroidissement v, due au rayonnement dans le vide, ne dépend plus que de trois éléments E, θ et t,

$$v = mf(\mathrm{E}, \theta, t).$$

L'enceinte au milieu de laquelle se fait le refroidissement est un ballon de laiton A (*fig.* 43), qui a 30cm de diamètre. Il

Fig. 43.



est peint intérieurement au noir de fumée, et il se prolonge à sa partie supérieure par un col métallique, sur lequel on peut visser et serrer, par un boulon, une cloche de verre B. Une tubulure latérale D permet de raccorder le ballon avec une machine pneumatique et de faire le vide à l'intérieur. Enfin ce

ballon est soutenu par trois tiges dans un grand vase FG plein d'eau, que l'on échauffait par un courant de vapeur. Par ce moyen on maintenait l'enceinte à une température qui demeurait fixe pendant une série d'expériences et qui pouvait être ou très haute ou très basse.

Quand on voulait observer, on échauffait le thermomètre sur un fourneau (*fig.* 40), et, lorsque le mercure était arrivè en haut de la tige, à la température de 350° environ, on plongeait l'instrument dans le ballon, de manière à mettre son réservoir au centre; puis on le recouvrait avec la cloche B; on faisait le vide aussi complètement que possible, c'est-à-dire à 3 ou 4^{mm}, et l'on observait la marche décroissante du thermomètre de minute en minute.

Outre les corrections que nous avons déjà indiquées, il fallait encore en faire une autre. La machine ne donne, en effet, qu'un vide approché et laisse dans le ballon une quantité déterminée de gaz dont l'action refroidissante est loin d'être nulle. Mais Dulong et Petit firent à cet égard une correction, d'après les résultats de leurs expériences ultérieures sur le refroidissement par les gaz.

Le Tableau suivant résume toutes les observations qui ont été faites avec un thermomètre à boule nue. Vis-à-vis des nombres de la première colonne, qui représentent les excès de température du thermomètre, on a écrit les vitesses, calculées par la formule empirique, pour des températures variables θ de l'enceinte. Les vitesses correspondent, v à $\theta = 0$, v_1 à $\theta = 20$, v_2 à $\theta = 40$, et v_3 à $\theta = 60$. Il nous reste à discuter ces divers résultats :

Vitesses de refroidissement dans le vide.

EXCÈS t.	$\theta = 0$. v		$\frac{v_1}{v}$.	$\theta = 20$. v_1		$\frac{v_2}{v_1}$.	$\theta = 40$. v_2		$\frac{v_3}{v_2}$.	$\theta = 60$. v_3	
	observée.	calculée.		observée.	calculée.		observée.	calculée.		observée.	calculée.
240	10,69	10,68	1,16	12,40	12,40	1,16	14,35	14,44	"	"	"
220	8,81	8,82	1,18	10,41	10,36	1,15	11,98	12,00	"	"	"
200	7,40	7,34	1,16	8,58	8,56	1,16	10,01	9,97	1,15	11,64	11,61
180	6,10	6,03	1,15	7,04	7,01	1,16	8,20	8,17	1,16	9,55	9,30
160	4,89	4,81	1,16	5,67	5,68	1,17	6,61	6,62	1,16	7,68	7,71
140	3,88	3,89	1,17	4,57	4,54	1,16	5,32	5,29	1,15	6,14	6,16
120	3,02	3,05	1,17	3,56	3,56	1,17	4,15	4,14	1,17	4,84	4,82
100	2,30	2,33	1,18	2,74	2,72	1,15	3,16	3,17	1,16	3,68	3,69
80	1,74	1,72	1,15	1,99	2,00	1,16	2,30	2,33	1,18	2,73	2,71
10	"	"	"	1,40	1,38	1,16	1,62	1,61	1,16	1,88	1,87

Loi relative à la température de l'enceinte. — Considérons d'abord les vitesses qui se trouvent sur les mêmes lignes horizontales, c'est-à-dire qui correspondent à des excès égaux et à des températures de l'enceinte 0°, 20°, 40°, 60°, lesquelles croissent en progression arithmétique. Divisons v_1 par v, v_2 par v_1, v_3 par v_2, nous trouvons que les quotients sont égaux entre eux et à 1,16; d'où il résulte que, pour des excès quelconques, mais égaux, *les vitesses de refroidissement croissent en progression géométrique quand les températures de l'enceinte croissent en progression arithmétique*.

Il suit de cette loi que les vitesses, correspondant à un même excès et à des températures variables de l'enceinte, peuvent se présenter par ka^θ. Si les valeurs de l'excès changent, k change avec elles ; k est donc une fonction de t que l'on peut écrire $k = \psi(t)$. Par suite, l'expression générale de la vitesse, pour toute valeur de t et de θ, sera

$$v = \psi(t) a^\theta.$$

Pour déterminer a, il suffit de remarquer que deux vitesses

consécutives v_n et v_{n+1}, correspondant à un même excès t et à des valeurs θ et $\theta+20$ de la température de l'enceinte, sont entre elles dans un rapport constant et égal à 1,16. On a donc

$$v_n=\psi(t)a^\theta,\quad v_{n+1}=\psi(t)a^{\theta+20},$$

et

$$\frac{v_{n+1}}{v_n}=a^{20}=1,16;$$

d'où

$$a=\sqrt[20]{1,16}=1,0077,$$

enfin

$$v=\psi(t)(1,0077)^\theta.$$

Influence des excès t. — Jusqu'à présent la marche suivie dans ces recherches a été purement expérimentale, et la loi précédente n'est que la traduction et la généralisation des résultats mesurés. Mais, pour continuer cette étude, Dulong et Petit durent avoir recours à une hypothèse.

Il est naturel d'admettre que non seulement le thermomètre rayonne vers l'enceinte, mais que d'un autre côté l'enceinte aussi rayonne vers lui. Si ce thermomètre ne recevait rien en échange de ce qu'il perd, il aurait une vitesse de refroidissement absolue v_1; si, au contraire, il ne rayonnait pas, il éprouverait par l'action de l'enceinte un réchauffement absolu v_2; mais, comme il est à la fois soumis à ces deux phénomènes inverses, il possède une vitesse relative de refroidissement Dulong égale à la différence des vitesses absolues v_1 et v_2.

Dulong et Petit supposent que la vitesse absolue de refroidissement v_1 est une fonction $F(t+\theta)$ de la température $t+\theta$ du thermomètre, et que sa vitesse de réchauffement absolue v_2 est la même fonction $F(\theta)$ de la température θ de cette enceinte. Cette hypothèse, que rien ne justifie *a priori*, leur a servi à déterminer la forme de F. Posons en effet

$$v=F(t+\theta)-F(\theta),$$

et, d'après la loi trouvée précédemment

$$F(t+\theta)-F(\theta)=\psi(t)(a^\theta).$$

Si $\theta = 0$,

$$F(t) - F(0) = \psi(t),$$

et, en retranchant,

$$F(t+\theta) - F(t) - F(\theta) + F(0) = \psi(t)(a^\theta - 1).$$

Si l'on change dans cette expression t en θ et θ en t, on trouve

$$F(\theta + t) - F(\theta) - F(t) + F(0) = \psi(\theta)(a^t - 1).$$

Le premier membre n'ayant pas changé, le second conserve la même valeur, et l'on a

$$\psi(t)(a^\theta - 1) = \psi(\theta)(a^t - 1);$$

par suite,

$$\frac{\psi(t)}{a^t - 1} = \frac{\psi(\theta)}{a^\theta - 1}.$$

Les deux membres de cette équation sont des fonctions identiques de t et de θ, et, puisqu'elles conservent la même valeur quand la variable change, il faut qu'elles soient constantes. On peut donc poser

$$\frac{\psi(t)}{a^t - 1} = m \quad \text{ou} \quad \psi(t) = m(a^t - 1),$$

et l'expression générale de la vitesse du refroidissement dans le vide est

$$(7) \qquad v = -\frac{dt}{dx} = ma^\theta(a^t - 1).$$

Il ne faut pas oublier maintenant que cette formule est la conséquence de l'hypothèse que nous venons de faire, et qu'il est nécessaire de la vérifier *a posteriori*. Dans cette intention on a calculé les valeurs de v correspondant aux températures θ et aux excès t inscrits dans le Tableau précédent, et l'on a comparé l'expérience à la formule. On peut voir que les nombres calculés et observés sont très sensiblement égaux; par suite nous admettrons la formule précédente.

Enfin, pour terminer ce qui reste à dire sur le refroidissement dans le vide, il faut voir comment la nature de la surface

intervient pour changer la vitesse v. A cet effet, Dulong et Petit ont observé le même thermomètre, soit en laissant sa surface nue, soit en la couvrant d'une feuille d'argent; les vitesses ont été différentes, mais en rapport constant quand t et θ demeuraient les mêmes. Ainsi, quand on opère dans le vide, la nature de la surface ne fait changer que le coefficient m, et a, ne variant ni avec cette surface ni avec la masse et la nature du liquide, est constant pour tous les corps et égal à 1,0077.

En intégrant l'équation (7), on trouve

$$(8) \qquad x = \frac{1}{ma^{\theta}\log a}\left(\log\frac{a^t - 1}{a^t}\right) + C.$$

C'est la relation qui lie les excès aux temps du refroidissement.

3° EXPÉRIENCES DANS LES GAZ. — Si, après avoir observé le refroidissement d'un thermomètre dans une enceinte vide, on recommence les expériences dans la même enceinte contenant de l'air ou un gaz quelconque, on trouve, toutes choses égales d'ailleurs, que le refroidissement est plus rapide, ce qui prouve, conformément à nos prévisions, que les gaz enlèvent, par leur contact avec la surface du thermomètre, une quantité de chaleur qu'il faut maintenant déterminer. Pour y arriver, Dulong et Petit ont opéré comme précédemment, avec cette différence qu'après avoir fait rapidement le vide dans le ballon, ils y introduisaient le gaz dans lequel ils voulaient observer, et le maintenaient à une pression constante p. Ils observaient les excès t et les temps x, et calculaient, par les formules (3) et (4), les vitesses totales de refroidissement pour chaque valeur de t.

Ces vitesses V sont la somme de la vitesse v qui se produirait dans le vide et de la vitesse P qui est due à l'action du gaz; or v peut se calculer par la formule

$$(7) \qquad v = ma^{\theta}(a^t - 1),$$

et, en le retranchant de V, on obtient la vitesse de refroidissement P, qui est produite par le contact du gaz et que nous nommerons à l'avenir le *pouvoir refroidissant*.

Rappelons-nous maintenant que P doit être une fonction de la nature de la surface du thermomètre, c'est-à-dire d'une variable E, de l'excès t, de la température θ, enfin de la nature G et de la pression p du gaz :

$$P = m\varphi(E, \theta, t, G, p).$$

En étudiant successivement l'influence de ces divers éléments, Dulong et Petit reconnurent :

1° Que le pouvoir refroidissant du gaz est indépendant de la nature de la surface. Il fut trouvé le même pour un thermomètre dont la surface était d'abord nue, puis argentée ;

2° Qu'il est indépendant de la température de l'enceinte. Ce résultat ne peut être bien rigoureux, car nous verrons que la conductibilité des gaz varie avec leur température. Il ne s'agit donc que d'une sorte de compensation qui s'établit, relativement à θ, entre la variation des deux termes confondus par Dulong et Petit dans la fonction P.

3° *Influence de la pression.* — Dès lors le pouvoir refroidissant d'un gaz ne serait fonction que de l'excès t, de la pression p et de la nature du gaz G :

$$P = m\varphi(l, p, G).$$

Pour déterminer cette fonction, Dulong et Petit commencèrent par opérer dans l'air sous les pressions 720^{mm}, 360^{mm}, 180^{mm}, 90^{mm}, qui décroissent suivant une progression géométrique dont la raison est $\frac{1}{2}$, et trouvèrent que, les excès étant quelconques, mais égaux, les pouvoirs refroidissants décroissent aussi en progression géométrique dont la raison est $\frac{1}{1,366}$.

Désignons par P et P' les pouvoirs refroidissants de l'air pour des excès égaux et sous des pressions p et p', on reconnaît aisément que l'observation de Dulong et Petit s'exprime par la relation

$$\frac{P}{p^{0,45}} = \frac{P'}{p'^{0,45}};$$

donc le rapport $\frac{P}{p^{0,45}}$ est constant, et, en l'appelant μ,

$$P = \mu p^{0,45}.$$

μ est une fonction, qu'il faudra déterminer, de l'excès t et de la nature du gaz. D'après cela, le pouvoir refroidissant de l'air serait proportionnel à une puissance de sa pression qui est 0,45.

Pour les autres gaz, Dulong et Petit reconnurent que la même loi s'appliquait avec une puissance c de la pression différente de l'un à l'autre. On aurait

Air..........................	$c = 0,45$
Acide carbonique.............	$c = 0,517$
Hydrogène....................	$c = 0,38$
Éthylène.....................	$c = 0,501$

Tous ces résultats n'ont qu'une valeur purement empirique. Nous verrons que l'accroissement de P avec p doit être attribué uniquement à la convection : la conductibilité des gaz est indépendante de la pression.

4° *Influence de l'excès de température.* — En comparant les pouvoirs refroidissants qui correspondent à diverses valeurs de t, mais à des valeurs égales de p, Dulong et Petit trouvèrent que, si les excès croissent comme les termes d'une progression géométrique dont la raison est 2, ces pouvoirs refroidissants croissent eux-mêmes suivant une progression géométrique dont la raison est 2,33.

Cette loi étant la même que celle qui est relative aux pressions, on en déduit de la même manière que la quantité μ peut être exprimée par une certaine puissance de t, et l'on trouve

$$\mu = nt^{1,233}.$$

La quantité de chaleur qui traverse par conductibilité un mur de gaz est simplement proportionnelle à la différence de température t de ses deux faces. Ici encore la loi exprimée par la formule de Dulong et Petit n'a qu'une valeur tout empirique.

5° *Influence de la nature du gaz.* — Nous avons déjà

trouvé que c est variable avec le gaz au milieu duquel se fait le refroidissement. Dulong et Petit virent de même que le coefficient n change de valeur quand ce gaz change de nature; mais l'exposant 1,233 serait le même pour tous les fluides élastiques, quels qu'ils soient.

On aurait donc d'une manière générale

$$P = n t^{1,233} p^c; \tag{9}$$

mais on ne peut attribuer à cette expression (9) la même importance qu'à la valeur (7) de v.

Si maintenant nous faisons la somme de la vitesse de refroidissement v, qui est due au rayonnement, et du pouvoir refroidissant P du gaz, nous obtenons

$$V = m a^\theta (a^t - 1) + n p^c t^{1,233}. \tag{10}$$

Telle est la loi générale par laquelle Dulong et Petit résument leurs recherches; il ne resterait plus qu'à trouver comment varient les constantes m et n d'un corps à un autre.

Valeurs de m et n. — La perte de chaleur Q faite par un corps de surface S, pendant l'unité de temps, peut s'exprimer par $Q_1 S$; elle est égale au produit du poids P par la chaleur spécifique C et par la vitesse de refroidissement V :

$$Q_1 S = PCV, \quad V = \frac{S}{PC} Q_1.$$

Comme cette relation doit avoir lieu pour toutes valeurs de t et de θ, il faut que les coefficients m et n soient aussi proportionnels à $\frac{S}{PC}$. Nous pouvons donc poser pour un corps quelconque

$$m = H \frac{S}{PC}, \quad n = K \frac{S}{PC},$$

et il vient

$$\left\{ \begin{aligned} V &= \frac{S}{PC} [H a^\theta (a^t - 1) + K p^c t^{1,233}], \\ Q_1 &= \quad [H a^\theta (a^t - 1) + K p^c t^{1,233}], \\ Q &= S [H a^\theta (a^t - 1) + K p^c t^{1,233}]. \end{aligned} \right. \tag{11}$$

K est un facteur qui ne dépend point de la nature de la surface, et qui est le même pour tous les corps; mais il change avec le gaz ambiant. Dulong et Petit l'ont nommé *coefficient de refroidissement du gaz*. Cette quantité est dénuée de signification théorique précise. Quant à H, il varie à la fois avec la nature de la surface qui se refroidit et avec celle des parois de l'enceinte. Sa signification sera établie plus tard (*Radiation*) ([1]).

EXPÉRIENCES DE DE LA PROVOSTAYE ET DESAINS ([2]). — On crut pendant quelque temps que les formules de Dulong et Petit exprimaient des lois naturelles; cependant plusieurs des résultats annoncés par ces physiciens ne furent point confirmés par des expériences plus étendues exécutées en 1845 par de la Provostaye et Desains. Ainsi :

1° La quantité m est à peu près constante quand on opère avec un thermomètre à boule nue; mais, s'il est couvert d'une feuille d'argent, m augmente quand la température décroît; de la Provostaye et Desains ont trouvé :

A 150°....................	$m = 0{,}00870$
A 63°.....................	$m = 0{,}01090$

2° La constante n n'est point absolument indépendante du pouvoir émissif; elle est plus grande pour une surface métallique que pour une enveloppe vitreuse.

3° Enfin, et c'est de beaucoup le résultat le plus important des nouvelles recherches, le pouvoir refroidissant P de l'air

---

([1]) Si l'on développe $a^t - 1$ en série, on obtient $t \log a + \ldots$. En ne conservant que le premier terme et à la condition de remplacer dans l'équation (10) $t^{1,233}$ par t, on obtient

$$Q = S(Ha^\theta \log a + Kp^c)t.$$

Cela montre que la perte de chaleur pendant l'unité de temps est grossièrement proportionnelle à l'excès t; c'est-à-dire que la loi de Newton, pour de faibles excès de température, ne s'écarte pas beaucoup de la loi empirique plus générale de Dulong et Petit.

([2]) De la Provostaye et Desains, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 337; 1845.

n'est plus proportionnel à p^c quand la pression devient très petite, c'est-à-dire quand, les courants d'air ne pouvant plus se produire aussi facilement, la conductibilité du gaz commence à jouer le principal rôle. On remarque que, quand la pression diminue progressivement depuis 760mm, P décroît d'abord, *puis devient constant entre certaines valeurs, p_1 et p_2, de p*, après quoi il augmente. Ces valeurs p_1 et p_2 sont d'autant plus grandes et d'autant plus distantes que la dimension de l'enceinte est plus petite :

	p_1.		p_2.
	mm		mm
Ballon de 24cm de diamètre, entre.................	4	et	2,8
Ballon de 15cm de diamètre, entre.................	20	et	4
Cylindre de 15cm de haut et 06cm de diamètre, entre...	70	et	15

De la Provostaye et Desains ont constaté ces faits sans en fournir la véritable explication. On considère aujourd'hui comme évident que la constance de P entre certaines limites indique précisément que, dans cet intervalle, on a affaire à un phénomène simple, et comme, en diminuant la dimension de l'enceinte, on rend les courants plus difficiles, sinon impossibles, au sein d'un gaz raréfié, on admet que le refroidissement dû au gaz est produit par l'effet de sa seule conductibilité et fournit le moyen d'en obtenir la mesure exacte. Quant à la variation de P au-dessous de la limite inférieure p_2, nous nous expliquerons un peu plus loin à ce sujet (1).

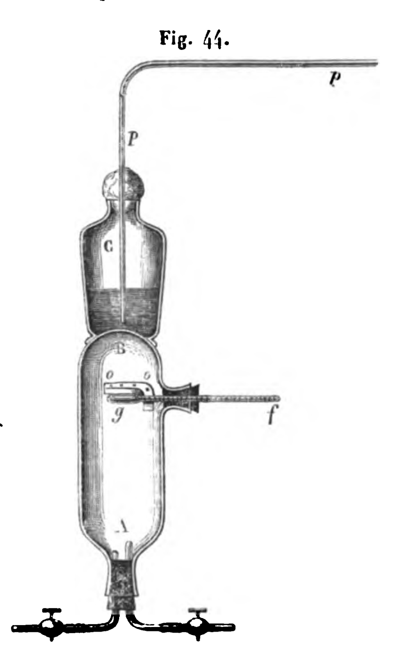
CONDUCTIBILITÉ DES GAZ.

ANCIENNES EXPÉRIENCES SUR LA CONDUCTIBILITÉ DES GAZ. — Nous ne dirons rien des plus anciennes expériences tentées pour

(1) L'étude du pouvoir refroidissant des gaz a été récemment reprise par M. Witz (*Thèse de doctorat*, 1878, et *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 14; 1879), et par M. Rivière (*Thèse de doctorat*, 1884, et *Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 473) dans des conditions et par des méthodes absolument différentes. Les résultats qu'ils ont obtenus, trop complexes pour qu'il soit possible de les rapporter ici en détail, confirment d'une manière générale ceux de de la Provostaye et Desains, et établissent une fois de plus qu'on ne peut étendre au cas général les lois observées dans des conditions particulières de température, de pression du gaz, de nature et de dimension du corps qui se refroidit et des parois de l'enceinte, etc.

reconnaître si les gaz peuvent conduire la chaleur. Péclet avait trouvé que la conductibilité des matières filamenteuses, telles que le coton, le duvet, la laine, est la même; il en avait conclu qu'elle représente la conductibilité non de ces substances, mais du gaz stagnant interposé, et, comme elle est très petite, que les gaz sont en général mauvais conducteurs.

Fig. 44.



En 1860, Magnus (¹) crut mettre en évidence la conductibilité de l'hydrogène par des expériences qui sont, à tort, demeurées classiques. Un cylindre de verre AB (*fig.* 44), terminé à son sommet par une calotte hémisphérique, contenait un thermomètre *gf* garanti par un toit de liège *oo*; par sa tubulure A passaient deux tubes, l'un pour faire le vide, l'autre pour introduire le gaz. Cet appareil était placé sous un flacon mastiqué à son sommet, dans lequel était de l'eau chaude qu'on maintenait en ébullition par un courant de vapeur qu'amenait le tube *p*P. Tout l'appareil était plongé dans un vase de verre plein d'air, entouré lui-même d'un vase rempli d'eau à 15°.

Quand on fit le vide dans le tube AB jusqu'à 2^mm^, l'élévation finale du thermomètre fut de 11°. Quand ensuite on remplit l'appareil de différents gaz sous la pression de l'atmosphère, les accroissements de température observés furent moindres que dans le vide avec tous les gaz, sauf l'hydrogène pour lequel on constata un accroissement marqué. Magnus crut pouvoir

(¹) MAGNUS, *Annales de Poggendorff*, t. CXII, p. 351 et 497; 1880.

en conclure que la conductibilité de l'hydrogène pour la chaleur est assez considérable.

Il est évident qu'on ne peut expliquer la diminution produite par la présence des gaz autres que l'hydrogène qu'en faisant intervenir leur plus ou moins grande transparence pour la chaleur : l'expérience de Magnus est donc de nature assez complexe, et M. Buff (¹) a montré que, si l'on élimine diverses causes perturbatrices, spécialement si l'on maintient les parois latérales du vase AB à une température invariable, en les plongeant dans l'eau froide, on n'observe plus aucun effet appréciable dû à la conductibilité. Les expériences de Magnus établissent donc non la grande conductibilité, mais la grande diathermancie de l'hydrogène.

MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES GAZ. — Nous avons indiqué ci-dessus quels sont les vrais principes qui doivent diriger les physiciens dans l'étude de la conductibilité des gaz. Pour mesurer celle-ci, il faut exécuter des expériences de refroidissement, dans des conditions où l'effet des courants d'air soit négligeable.

C'est ainsi que MM. Narr (²), Stefan (³), Kundt et Warburg (⁴) et enfin Winkelmann (⁵) ont opéré. Par exemple, MM. Kundt et Warburg ont observé le refroidissement d'un thermomètre dans une enceinte à zéro. Pour obtenir l'effet du rayonnement, ils ont fait le vide dans cette enceinte, le plus complètement possible, à l'aide d'une pompe à mercure, tandis que l'appareil était maintenu à une température de 200° au moins. Dans ces conditions, la vitesse de refroidissement pour de faibles excès est indépendante de la forme et des dimensions

(¹) Buff, *Annales de Poggendorff*, t. CLVIII, p. 177, et *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 357; 1876.

(²) Narr, *Annales de Poggendorff*, t. CLVIII, p. 123, et *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 203; 1876.

(³) Stefan, *Sitzungsberichte der Wienerakademie*, 1872, t. LXV, p. 42, et *Journal de Physique*, 1re série, t. II, p. 148; 1873.

(⁴) Kundt et Warburg, *Annales de Poggendorff*, t. CLVI, p. 177, et *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 121; 1876.

(⁵) Winkelmann, *Annales de Poggendorff*, t. CLVI, p. 514, et t. CLIX, p. 177; 1875-1876.

de l'enceinte, ce qui exclut tout effet de conductibilité dû aux dernières traces de gaz qui peuvent exister dans l'appareil; cette vitesse est d'ailleurs très petite par rapport à celle qu'on observe, pour un même excès de la température, dans un gaz plus ou moins raréfié.

S'il n'y a pas de courants d'air, la théorie mécanique des gaz fait prévoir, comme nous le montrerons tout à l'heure, l'existence d'une conductibilité calorifique, s'exerçant par le gaz, avec une valeur indépendante de la pression. On pourra donc reconnaître expérimentalement qu'on a éliminé l'effet des courants d'air, quand on obtiendra un coefficient de conductibilité invariable. Les expériences de MM. de la Provostaye et Desains établissent que l'on peut arriver à ce résultat par une diminution suffisante de la pression. La vitesse de refroidissement que MM. Kundt et Warburg ont observée dans l'air où l'acide carbonique a conservé, pour chacun de ces gaz, une valeur invariable pour des pressions comprises entre 150^{mm} et 1^{mm}, et pour l'hydrogène entre 150^{mm} et 9^{mm}.

La comparaison des coefficients de conductibilité des divers gaz s'effectuera ainsi d'une manière très simple. MM. Kundt et Warburg ont trouvé qu'en représentant par 1 le coefficient de conductibilité de l'air, celui de l'hydrogène est égal à 7,1 (1) et celui de l'acide carbonique à 0,59.

Il est plus difficile d'obtenir les coefficients de conductibilité des gaz en valeur absolue. On peut cependant tirer leur valeur de ces expériences, en se fondant sur ce que la vitesse du refroidissement due au gaz est proportionnelle à l'excès de température quand celui-ci est peu considérable, ainsi que cela a lieu dans ces expériences. Prenons pour thermomètre un thermomètre à air, ainsi que l'a fait M. Stefan. Le réservoir cylindrique de ce thermomètre est environné d'une enceinte cylindrique et concentrique. Nous avons développé ci-dessus (2) les formules qui conviennent à la propagation de la chaleur dans un *mur cylindrique* de cette espèce. Quand les rayons R, r des deux cylindres sont peu différents, elles se confondent

(1) M. Narr avait trouvé 5,51; M. Stefan, 7.

(2) *Voir* p. 196.

avec celles d'un *mur plan* d'épaisseur e, égale à la distance normale de la surface des deux cylindres. Soient t la température du thermomètre, S sa surface, k le coefficient de conductibilité de la couche gazeuse; la quantité de chaleur qui passe, dans le temps $d\theta$, à travers le mur de gaz est $Sk\frac{t}{e}d\theta$, et si, dans ce temps $d\theta$, le thermomètre subit un abaissement de température $-dt$, cette quantité de chaleur est aussi égale à $-PC\,dt$, P étant le poids, C la chaleur spécifique du thermomètre. On a donc, pour déterminer le coefficient de conductibilité k, la relation

$$k = \frac{PCe}{tS} \times \frac{-dt}{d\theta} = \frac{PCe}{tS}V.$$

Il est évident que cette détermination comporte des causes nombreuses d'incertitude. M. Stefan a donné, pour la valeur de k relative à l'air, le nombre 0,000056, qui doit être un peu trop fort, car il a négligé dans ses expériences l'effet du rayonnement. MM. Kundt et Warburg ont donné $k = 0{,}000048$, et M. Winkelmann $k = 0{,}000052$.

M. Winkelmann a aussi étudié l'effet de la température sur la conductibilité de l'air, et trouvé qu'elle est bien représentée par la formule

$$k_t = k_0(1 + 0{,}00277\,t).$$

THÉORIE DE LA CONDUCTIBILITÉ DES GAZ. — Le mécanisme de la conductibilité calorifique des gaz a été exposé pour la première fois par M. Clausius [1]. Considérons un mur gazeux dont les deux faces sont maintenues à des températures différentes, et supposons l'état permanent établi. A travers un plan P quelconque, parallèle aux deux faces du mur, passent des molécules venant de la région froide dans la région chaude, et inversement. Considérons, par exemple, ces dernières : parties avec une vitesse de translation et une vitesse vibratoire correspondant à une température supérieure à celle de leur

[1] Clausius, *Annales de Poggendorff*, t. CXV, p. 1, 1861, et *Mémoires*, traduction Folie, t. II.

point d'arrivée, elles ont perdu en route une partie de leur force vive, qui s'est transformée en chaleur. Quant à celles qui voyagent en sens inverse, elles acquièrent une force vive supérieure à leur force vive initiale, c'est-à-dire absorbent de la chaleur; les deux effets s'ajoutent et concourent à transporter de la chaleur du côté chaud au côté froid du plan.

Le calcul complet relatif à la conductibilité des gaz est long et difficile; mais on peut obtenir une expression approchée du coefficient de conductibilité à l'aide de raisonnements assez simples, indiqués par M. von Lang ([1]), et que nous reproduirons d'après M. Violle ([2]).

Nous conserverons le mode de raisonnement et la notation que nous avons employés quand nous avons exposé la théorie du frottement intérieur des gaz (p. 152). Soit une tranche de gaz d'épaisseur dx, située à une distance x du plan P; ainsi que nous l'avons vu, elle enverra par seconde, à travers l'unité de surface du plan, un nombre de molécules $n\,dx\,\frac{u}{l}$ possédant une force vive moyenne dF:

$$dF = \frac{1}{3} n\,dx\,\frac{u}{l}\,\frac{mu^2}{2}.$$

Les quantités n, u et l se rapportent à la tranche de gaz considérée. Ces quantités sont fonctions de la température et changent d'une tranche à la suivante, ce qui rend l'analyse complète extrêmement difficile. Bornons-nous à constater l'effet de la variation de n, en supposant n et l constants.

Soient u_x, T_x les valeurs de u et de T qui se rapportent à la tranche infiniment mince considérée, les lettres sans indice étant désormais les valeurs correspondant au plan P. On a

$$\frac{u_x^2}{u^2} = \frac{T_x}{T}.$$

De plus, T_x est une fonction de x que l'on peut développer en série en s'arrêtant au terme qui contient la première puis-

([1]) Von Lang, *Einleitung in die theoretische Physik*, p. 529.
([2]) *Journal de Physique*, 1re série, t. VI, p. 176; 1877.

sance de x, puisque $x < l$ est toujours une quantité extrêmement petite :

$$T_x = T + x\frac{dT}{dx},$$

$$\left(\frac{T_x}{T}\right)^{\frac{3}{2}} = 1 + \frac{3}{2}\frac{x}{T}\frac{dT}{dx}.$$

L'expression de la force vive dF est donc

$$dF = \frac{nmu^3}{6l}\left(1 + \frac{3}{2}\frac{x}{T}\frac{dT}{dx}\right)dx.$$

Les molécules que nous considérons, après avoir traversé le plan P, vont au delà jusqu'à la distance $l - x$, où elles doivent posséder une force vive dF' :

$$dF' = \frac{nmu^3}{6l}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{l-x}{T}\frac{dT}{dx}\right)dx.$$

Il y a donc eu transformation en chaleur d'une certaine quantité de force vive moléculaire. La différence $dF - dF'$ a pour valeur

$$dF - dF' = \frac{nmu^3}{4T}\frac{dT}{dx}dx.$$

Cette quantité doit être intégrée de zéro à l, pour avoir la force vive perdue totale correspondant à l'ensemble des molécules qui traversent le plan dans l'unité de temps :

$$F = \frac{nmu^3}{2}l\frac{dT}{dx}.$$

Telle est la force vive perdue. Pour obtenir la quantité de chaleur sensible développée correspondante, on raisonnera de la manière suivante :

La chaleur contenue dans la masse nm de gaz à T° est

$$nmcT = \frac{2cT}{u^2}\frac{nmu^2}{2}.$$

Il faut donc multiplier la force vive $\frac{nmu^2}{2}$ du mouvement vi-

bratoire par $\frac{c\mathrm{T}}{u^2}$ pour obtenir la quantité de chaleur cherchée.

Ainsi la quantité de chaleur transportée dans l'unité de temps à travers l'unité de surface du plan P est

$$\mathrm{Q} = \frac{c}{2}\, mnul \frac{d\mathrm{T}}{dx},$$

et le coefficient de conductibilité, c'est-à-dire le coefficient de $\frac{d\mathrm{T}}{dx}$, sera

$$k = \frac{c}{2}\, mnul \; (^1).$$

Or, nl est constant (p. 146**) et u proportionnel à la racine carrée de la température. Le coefficient de conductibilité est donc lui-même indépendant de la pression et proportionnel à la racine carrée de la température absolue, comme le coefficient de frottement η,

$$\eta = \tfrac{1}{3} mnul.$$

On a entre k et η la relation très simple

$$k = \tfrac{3}{2} c\eta.$$

On peut partir des valeurs connues de c et de η pour calculer celle de k. Voici le résultat de ce calcul :

Air	0,000048
Oxygène	0,000049
Azote	0,000047
Oxyde de carbone	0,000048
Acide carbonique	0,000040
Hydrogène	0,000336

à zéro et sous la pression de 760mm.

L'accord avec l'expérience est parfait en ce qui concerne les valeurs absolues du coefficient de conductibilité à zéro et son invariabilité avec la pression; mais, pour la variation de k avec

(1) L'expression exacte de k est, d'après M. Clausius, $k = \frac{5}{12} cmnul$.

la température, la divergence est la même que nous avons déjà constatée à propos du frottement intérieur des gaz.

Il faut enfin observer que les calculs perdent toute valeur quand la raréfaction du gaz est assez grande pour que le chemin moyen l d'une molécule devienne comparable aux dimensions de l'enceinte. Ainsi s'explique la variation du coefficient de conductibilité avec la pression observée pour des pressions très faibles (*voir* p. 224).

CHAPITRE III.

CHALEUR SOLAIRE.

Mesure de la chaleur reçue du Soleil. — Pyrhéliomètre de Pouillet. — Expériences de M. Violle. — Résultats. — Température du Soleil. — Entretien de la chaleur solaire.

MESURE DE LA CHALEUR REÇUE DU SOLEIL. — Deux méthodes ont été employées par les physiciens pour mesurer la quantité de chaleur reçue du Soleil par une surfaee plane normale aux rayons de l'astre, située en un point donné de la surface terrestre. Toutes deux ont cela de commun qu'on expose à la radiation solaire un corps de capacité calorifique connue, dont on mesure la vitesse d'échauffement dans la méthode du *pyrhéliomètre*, tandis que, dans la méthode *actinométrique*, on mesure l'excès final de température de ce corps sur l'espace ambiant.

PYRHÉLIOMÈTRE. — C'est à Pouillet [1] que l'on doit les premières mesures approximativement exactes de la chaleur solaire.

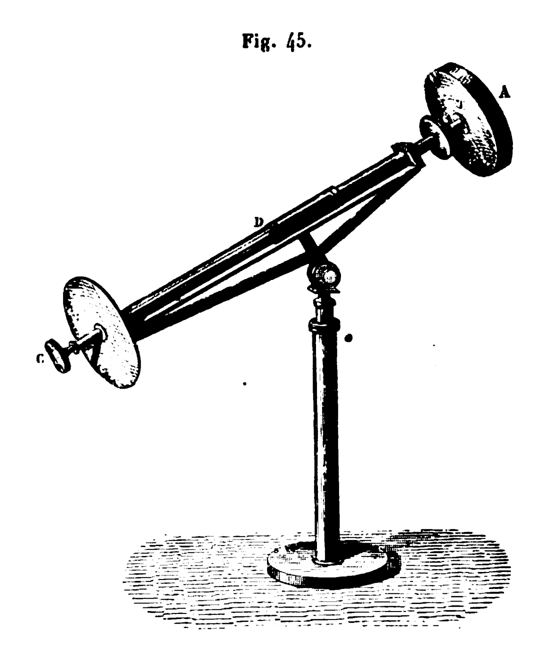
Le *pyrhéliomètre direct* de Pouillet (*fig.* 45) se compose d'un vase cylindrique plat AT dont la base antérieure A, destinée à absorber les rayons solaires, est couverte de noir de fumée, et qui est argenté et poli sur les autres parties de sa surface qui doivent rayonner le moins possible. Il est rempli d'eau distillée et il constitue un calorimètre équivalent à un poids total d'eau que nous désignerons par P. Il reçoit le réservoir d'un

---

(1) POUILLET, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. VI, 1838, et *Annales de Poggendorff*, t. XLV, p. 25 et 481.

thermomètre TD, dont la tige est maintenue dans un tube de cuivre fendu, prolongé jusqu'au bouton C. Tout cet appareil est soutenu par un support dans lequel on peut le faire tourner autour de l'axe CT, afin de mêler les couches d'eau, ce qui permet de l'orienter de façon qu'il reçoive normalement les rayons solaires sur sa face antérieure A. Cette condition est réalisée lorsque l'ombre de cette face vient exactement couvrir

Fig. 45.



un disque circulaire qui a la même dimension et qui est fixé à la partie opposée de l'instrument.

Voici maintenant comment Pouillet se servait de cet appareil : 1° il observait sa variation de température pendant cinq minutes en le préservant de l'action solaire par un écran : supposons que le thermomètre baisse d'un nombre de degrés r; 2° il enlevait l'écran et laissait arriver pendant cinq minutes les rayons solaires qui sont absorbés et déterminent un réchauffement G; 3° enfin il replaçait l'écran, et pendant cinq autres minutes il observait un nouveau refroidissement r'. Évidem-

ment le pyrhéliomètre s'est refroidi pendant les cinq minutes moyennes d'une quantité égale à $\frac{r+r'}{2}$, et le réchauffement occasionné par le Soleil serait pendant ce temps égal à $G + \frac{r+r'}{2} = t$, si le rayonnement du vase AT était nul. Par conséquent, la chaleur absorbée est Pt; elle serait pendant 1 minute et sur 1 centimètre carré $\frac{Pt}{5S}$, si l'on désigne par S la surface antérieure du pyrhéliomètre.

Comme on croyait, à l'époque où ces expériences ont été exécutées, que le noir de fumée possède un pouvoir absorbant absolu, cette quantité de chaleur, que nous appellerons c, fut prise comme représentant celle que le Soleil verse en une minute sur 1 centimètre carré. Il en verse évidemment davantage, et, pour corriger cette cause d'erreur, il faudrait tenir compte de la diffusion.

Ce n'est pas la seule critique qu'il convient d'adresser à la méthode de Pouillet. L'agitation mécanique, employée dans le pyrhéliomètre, ne peut être assez efficace pour bien mêler les couches liquides ; les plus superficielles adhèrent à la paroi frappée par le Soleil et continuent à céder de la chaleur aux couches sous-jacentes, après que la radiation solaire a été interceptée ; le thermomètre cD continue à monter pendant une minute environ, et inversement il baisse pendant les premiers instants de l'exposition, quand il n'est pas entièrement revenu à la température ambiante. L'appareil ne peut donc fournir que des résultats imparfaits ([1]).

EXPÉRIENCES DE M. VIOLLE. — De Saussure ([2]), voulant comparer l'intensité de la radiation solaire au sommet des monta-

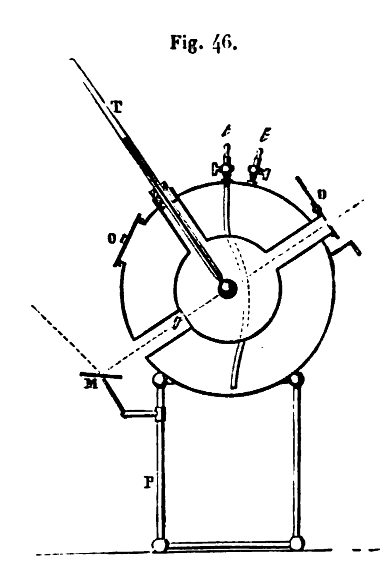
([1]) Pouillet a aussi employé, sous le nom de *pyrhéliomètre à lentille*, un appareil qui ne différait du pyrhéliomètre direct que par de plus grandes dimensions du vase calorimétrique A, sur lequel la chaleur solaire était concentrée par une lentille : les résultats fournis par cet appareil ont toujours été rapportés au pyrhéliomètre direct, par voie de comparaison.

([2]) De Saussure, *Voyage dans les Alpes*, Neuchâtel, t. IV, § 932 et 1002; 1803.

gnes et dans les vallées, eut l'idée de protéger un thermomètre, exposé au soleil, contre l'action refroidissante de l'air extérieur, en l'enfermant dans une boîte de liège enduite de noir de fumée, et recouverte par une lame de verre blanc. Il reconnut que l'excès stationnaire de l'indication de ce thermomètre placé au soleil, sur sa température à l'ombre, était plus considérable au sommet des montagnes.

L'appareil de De Saussure a été employé, sous le nom d'*actinomètre*, et perfectionné par Herschel ([1]) qui en a donné la théorie, Pouillet ([2]), Forbes et Kämtz ([3]), M. Waterston ([4]), M. Frankland ([5]), le P. Secchi ([6]), M. Crova ([7]), etc.

Fig. 46.



Nous ne décrirons que l'appareil qui a servi à M. Violle ([8]) dans ses recherches sur la température du Soleil.

M. Violle place son thermomètre T (*fig.* 46 et 47) au centre d'une enveloppe métallique en laiton de 15cm de diamètre, protégée par une deuxième enveloppe sphérique de 23cm. On assure une température constante à l'enveloppe intérieure, soit en remplissant de glace l'intervalle des deux enveloppes, soit en y faisant circuler un courant d'eau froide ou chaude, ou même un cou-

---

([1]) Herschel, *Mem. astr. Soc.*, t. X, 1838.

([2]) Pouillet, *Éléments de Physique expérimentale et de Météorologie*, 1re édition, t. II, p. 703; 1830.

([3]) Forbes, *Transactions philosophiques* pour 1842, 1re Partie, p. 225.

([4]) Waterston, *Philosophical Magazine*, t. XIX, p. 338; 1860.

([5]) Frankland, *ibid.*; 1873.

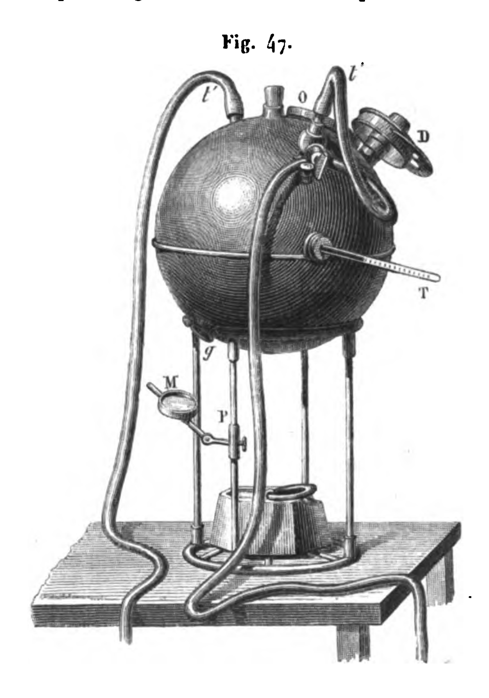
([6]) P. Secchi, *Le Soleil*, t. I.

([7]) Crova, *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXXXI, p. 1205; 1875.

([8]) Violle, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 289, et *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 169; 1876.

rant de vapeur. Les rayons solaires pénètrent par une ouverture d'admission D placée à l'extrémité d'un tube de $17^{mm},5$ de diamètre, dirigé suivant l'un des diamètres de la sphère et débouchant dans l'enveloppe interne ; un orifice latéral livre passage à la tige du thermomètre ; enfin un dernier orifice, placé sur le prolongement du tube D, permet d'orienter l'in-

Fig. 47.



strument sur l'anneau fixe qui le supporte, de sorte que les rayons tombent bien sur la boule du thermomètre.

Voici la marche d'une expérience. On constate que le thermomètre présente, quand le trou d'admission est fermé, une température bien stationnaire que l'on a soin de noter ; on ouvre ensuite cet orifice, et l'on maintient l'appareil orienté jusqu'à ce que le thermomètre ait atteint un maximum stationnaire, ce qui exige environ un quart d'heure. On oblitère ensuite l'orifice d'admission et l'on observe la marche du refroidissement pendant cinq minutes.

L'état stationnaire est atteint, quand le gain de chaleur du thermomètre est égal à la perte qu'il éprouve dans le même temps. Cette dernière quantité est connue par la dernière phase de l'expérience, si l'on a préalablement mesuré la valeur en eau de la portion du thermomètre exposée au rayonnement. Il ne reste plus qu'à connaître la section de la boule du thermomètre pour obtenir, en valeur absolue, la quantité de chaleur reçue, par centimètre carré de surface exposée à la radiation.

Nous verrons bientôt comment la méthode actinométrique se prête à la recherche de la température du Soleil.

RÉSULTATS. — La chaleur solaire n'arrive à nous qu'après avoir été tamisée par l'atmosphère terrestre : l'épaisseur traversée par les rayons change avec la hauteur du Soleil, l'heure du jour, l'altitude du lieu de l'observation, et d'ailleurs le pouvoir absorbant de l'atmosphère est éminemment variable avec sa température, sa pression, la quantité de vapeur qu'elle renferme, enfin d'après sa pureté plus ou moins grande ; un voile nuageux imperceptible, des poussières en suspension dans l'air modifient son pouvoir d'extinction dans un rapport très considérable.

Nous verrons plus tard que l'absorption, produite par un milieu homogène d'épaisseur ε, est représentée par une fonction exponentielle de cette épaisseur. La quantité de chaleur reçue à la surface de la Terre, dans l'hypothèse d'une atmosphère homogène, serait donc de la forme

$$Q = A\alpha^{\varepsilon}.$$

Dans cette formule, donnée par Bouguer, A est la constante solaire ; elle représente ce que deviendrait Q à la limite supérieure de l'atmosphère, pour $\varepsilon = 0$; α est la constante atmosphérique.

Pouillet a essayé d'appliquer cette formule aux observations faites un même jour, et il a trouvé que, si l'atmosphère demeure d'une pureté parfaite, la formule de Bouguer est sensiblement applicable. Il a obtenu pour A la valeur $0^{cal},02939$ par centimètre carré et par seconde et pour α des valeurs variables, d'un

jour à l'autre, de 0,7244 à 0,7888. M. Desains ([1]) a vérifié l'exactitude des nombres de Pouillet sur quelques observations choisies. Mais les cas où la formule s'applique sont très rares, et le calcul fournit pour A des valeurs variables, d'une journée à une autre en apparence également belles. M. Violle ([2]) a adopté une formule plus complexe

$$Q = A\alpha^{\frac{H+(Z-z)kf}{760}\varepsilon},$$

où A, α, k sont des constantes absolues, et où H représente la pression barométrique, Z la hauteur de la couche d'air à partir de laquelle il n'y a plus de vapeur sensible, z la hauteur du lieu de l'observation, f la tension moyenne de la vapeur d'eau entre Z et z, ε l'épaisseur atmosphérique en fonction de l'épaisseur au zénith prise pour unité. Cette formule s'est montrée bien d'accord avec les observations faites à diverses hauteurs, sur le mont Blanc et à diverses stations voisines, ainsi qu'en Algérie. La valeur de A est $0^{\text{cal}},04233$, nombre bien supérieur à celui de Pouillet ([3]).

La quantité de chaleur qui tombe en un an, par centimètre carré, sur la surface terrestre, aux limites de l'atmosphère, est

$$A.60^2.12 \times 365.$$

En faisant le calcul, Pouillet a trouvé que cette quantité de chaleur serait suffisante pour fondre une couche de glace qui envelopperait la Terre et qui aurait $31^{\text{m}},89$ d'épaisseur, et, si l'on admet l'évaluation de A donnée par M. Violle, il faudrait porter ce nombre à $45^{\text{m}},93$. Décrivons maintenant une sphère, concentrique au Soleil, avec un rayon égal à celui de l'orbite terrestre; on calculera aisément la quantité totale de chaleur reçue par cette sphère, c'est-à-dire la totalité de la chaleur perdue par le

---

([1]) Desains, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1420; 1875.

([2]) Violle, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. X, p. 319; 1877.

([3]) M. Crova admet (*Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 1205, et t. LXXXII, p. 81 et 375; 1875-76) A = 0,0333 environ.

MM. Exner et Röntgen (*Sitz. der K. Acad. Vienn*, 26 février 1874) donnent un nombre peu différent.

Ces savants admettent des formules analogues à celle de M. Violle.

Soleil, et l'on pourra déterminer quelle épaisseur de glace, déposée à la surface de l'astre, pourrait être fondue en un an par cette quantité de chaleur ; on trouverait ainsi 1547 lieues suivant Pouillet, et plus de 2000 lieues d'après M. Violle.

TEMPÉRATURE DU SOLEIL. — Les expériences relatives à la chaleur solaire permettent de fixer approximativement la température du Soleil. Supposons le Soleil réel remplacé par un globe fictif de même diamètre, possédant en tous ses points une température uniforme et doué d'un pouvoir émissif égal à celui du noir de fumée. Si nous admettons que le rayonnement de ce globe produise, à la surface de la Terre, les mêmes effets que la radiation solaire, la température de ce globe sera complètement déterminée par la connaissance de l'excès stationnaire θ que prendrait un actinomètre, analogue à celui de M. Violle, placé dans une enceinte à zéro, vide d'air et située aux limites de l'atmosphère.

En effet, l'actinomètre rayonne vers l'enceinte, en vertu de son excès θ ; et la quantité de chaleur perdue par minute est proportionnelle à $1{,}0077^{\theta}$, d'après la loi de Dulong et Petit. D'autre part, l'actinomètre reçoit du Soleil une quantité de chaleur égale; nous admettrons que l'orifice d'admission sous-tend, au centre de l'enceinte, un angle égal au diamètre apparent du Soleil ; soient ρ le rapport de la section de cette ouverture à la surface entière de l'enceinte, x la température du globe fictif que nous avons défini ci-dessus : placé dans une enceinte qui serait toute à la température x, le thermomètre recevrait $1{,}0077^{x}$, si toutefois il est légitime d'admettre que la loi de Dulong et Petit s'applique encore à des températures dont on ne s'est point approché dans les expériences de vérification [1]. Le Soleil ne remplace qu'une fraction très petite ρ de cette enceinte, et la chaleur reçue par le thermomètre doit être réduite dans le même rapport ; on a donc

$$(1) \qquad 1{,}0077^{\theta} = \rho . 1{,}0077^{x},$$

---

(1) Dulong et Petit n'ont pas dépassé 300°. Pouillet a cru pouvoir déduire de ses expériences que la même loi est encore admissible à 1000°, mais d'après M. Rivière (*Journal de Physique*, 2e série, t. III, p. 473; 1884), cette loi cesse de s'appliquer au-dessus de 400°.

d'où l'on tire la valeur de x. M. Violle obtient environ 1500° (1). Pouillet (2) avait déjà annoncé que la température du Soleil devait être comprise entre 1400 et 1700°.

Il est évident que l'on ne peut se prononcer sur l'exactitude de déterminations de ce genre tant qu'on n'est pas fixé sur la véritable loi du refroidissement correspondant à de très hautes températures. Dans tous les cas, la loi de Dulong et Petit se rapproche plus de la vérité que la loi de Newton, déjà inexacte pour de très faibles excès. Aussi ne peut-on accepter les valeurs prodigieusement grandes que le P. Secchi, par exemple (3), avait assignées d'abord à la température x, en se fondant sur des expériences analogues à celles de M. Violle, mais calculées par la formule de Newton.

Il importait toutefois de varier les conditions des expériences, et c'est ce qu'a fait M. Violle en élevant la température t de l'enceinte de l'actinomètre au-dessus de la température ordinaire. Alors l'équation (1) doit être remplacée par l'équation (2)

$$1,0077^{t+\theta} = 1,0077^{t} + \rho . 1,0077^{x};$$

à mesure que t se rapproche de x, l'excès θ doit diminuer, puisqu'il serait nul pour $t = x$. Or M. Waterston (4) avait annoncé,

(1) Dans la pratique, on ne peut employer directement l'équation (1) au calcul de x. En effet, pour que le Soleil frappe également la boule du thermomètre sur toute sa surface, on est obligé de donner à l'ouverture d'admission un diamètre apparent supérieur à celui du Soleil, et par suite le thermomètre reçoit de la chaleur d'une portion du ciel voisine du Soleil : c'est de la chaleur diffusée par notre atmosphère. On tient compte de cet effet perturbateur en ajoutant au second membre de l'équation (1) un terme $\rho' . 1,0077^{y}$, ρ' désignant le rapport de l'excès de surface du trou d'admission à la surface de la sphère, y une température inconnue, dont on déterminera la valeur en répétant l'expérience avec diverses grandeurs de l'orifice d'admission.

Il faut, de plus, prendre pour l'excès θ, non la valeur observée, mais cette valeur réduite au vide. On peut obtenir celle-ci par des expériences de comparaison faites avec deux thermomètres de diamètre différent, et en admettant pour le pouvoir refroidissant de l'air la formule empirique de Dulong et Petit.

(2) Pouillet, *loc. cit.*

(3) Le P. Secchi, *le Soleil.*

(4) Waterston, *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XIX, p. 338, et t. XXIII, p. 497.

à la suite d'expériences faites dans les Indes, qu'en élevant jusqu'à 250° la température de l'enceinte, les thermomètres exposés au soleil conservaient un excès très sensiblement égal à celui qu'ils prennent dans une enceinte à zéro. Il serait résulté de là qu'il fallait attribuer au Soleil une température de plusieurs millions de degrés. Mais les expériences de M. Violle n'ont pas confirmé celles de M. Waterston. Les excès se sont montrés décroissants quand la température de l'enceinte augmentait, et les valeurs de x obtenues ont été remarquablement concordantes avec celles que donnait au même instant un actinomètre à enceinte froide, ainsi qu'on en jugera par le Tableau suivant. Les valeurs de x ne sont pas corrigées de l'effet de l'absorption produite par l'atmosphère.

DATE 1874.	TEMPÉRATURE du thermomètre.	TEMPÉRATURE de l'enceinte.	EXCÈS	x Actinomètre à enceinte chaude.	x Actinomètre à enceinte froide.
h m	o	o	o	o	o
12 août, 1.00	110,10	99,35	10,75	1407	1403
31 août, 1.45	116,95	107,40	9,55	1399	1398
5 sept., 1.10	125,40	116,15	9,25	1404	1410
26 août, 1.00	144,72	136,50	8,22	1408	1403

Nous n'avons parlé jusqu'ici que de la température d'un globe fictif possédant un pouvoir émissif égal à celui du noir de fumée. Si le pouvoir émissif de ce globe était différent, on devrait multiplier le terme relatif à la radiation solaire, dans les équations (1) et (2), par la valeur de ce pouvoir. Or on ne possède que des données très vagues sur le pouvoir émissif des diverses substances à très haute température ; on sait seulement qu'il est bien inférieur à 1. Un globe formé des matières qui composent l'atmosphère solaire aurait donc, à radiation égale, une température T, supérieure à x, et sur la valeur exacte de laquelle il est bien difficile de se prononcer.

On peut espérer d'arriver à une solution plus complète du problème, en étudiant, à l'aide de l'actinomètre, des sources

terrestres très chaudes, dont on connaît approximativement la température. M. Violle a expérimenté sur une coulée d'acier fondu des forges d'Allevard, et trouvé pour x la valeur de 1000°, au lieu de 1500° qui est la valeur probable de la température T : il en résulterait que le pouvoir émissif de l'acier fondu est égal à 0,037, si toutefois la loi de Dulong et Petit est rigoureusement applicable à 1500°. Si l'on admettait que le pouvoir émissif moyen de la surface solaire possède la même valeur, la température moyenne *réelle* du Soleil serait d'environ 2000°. M. Violle pense qu'il faut attribuer à ce pouvoir émissif une valeur encore plus faible, et que l'on ne s'éloigne pas beaucoup de la vérité en supposant qu'il règne à la surface du Soleil une température moyenne d'environ 2500°. Cette conclusion est en accord avec les inductions que l'on peut tirer de certaines observations relatives à l'analyse spectrale de l'atmosphère solaire.

ENTRETIEN DE LA CHALEUR SOLAIRE. — Comment expliquer maintenant l'origine de la prodigieuse quantité de chaleur rayonnée par le Soleil? Comment concilier une perte si énorme avec une température relativement si peu élevée? La solution de cette double question préoccupe depuis longtemps les physiciens. Nous allons exposer brièvement les principales hypothèses qui ont été proposées à ce sujet.

On s'est contenté pendant longtemps de dire que le Soleil est un corps chaud, ayant de longue date une provision de chaleur qu'il dépense lentement, et qui est si grande qu'elle ne paraît pas avoir diminué depuis les époques historiques. Cette hypothèse ne résiste pas à une discussion sérieuse. En supposant que le Soleil ait une capacité calorifique égale à celle de l'eau, et une conductibilité parfaite, il se serait refroidi de 8300° depuis cinq mille ans : les hommes auraient dû s'en apercevoir. On ne fait pas une théorie plus satisfaisante en disant que le Soleil est un foyer de matières en combustion. S'il était tout entier composé de houille, brûlant avec assez de rapidité pour donner la même somme de chaleur, il se serait éteint après cinq siècles. On s'est demandé si la surface du Soleil ne frotterait pas contre un frein extérieur. Outre que cette hypothèse

est physiquement impossible, elle serait encore insuffisante. En effet, le Soleil fait un tour en vingt-cinq jours; il a 300000 fois la masse de la Terre; sa force vive totale de rotation est connue; en la transformant en chaleur, on ne fournirait au rayonnement solaire que pour cent vingt-cinq années.

Puisque ni un approvisionnement antérieur, ni une action chimique ne suffisent pour expliquer cette formidable dépense de force, on est amené à penser que le Soleil se renouvelle perpétuellement. Voici l'hypothèse de J.-R. Mayer (1).

Buffon (2) croyait que les comètes sont des réservoirs de chaleur qu'elles vident sur le Soleil. Cette idée n'a besoin que d'être expliquée pour être admise, car la matière des comètes, lorsqu'elle tombe sur le Soleil, perd la vitesse qu'elle possédait et qui se transforme en chaleur. Outre les comètes, il y a des étoiles filantes; elles sont assez rares sur la Terre, excepté à deux époques, le 12 août et le 13 novembre, où elles deviennent tellement abondantes, qu'on a quelquefois comparé leur chute à celle des flocons de neige; mais elles doivent être plus nombreuses au voisinage du Soleil. Or nous avons vu que c'est à la destruction subite de leurs vitesses que les bolides doivent leur échauffement et leur illumination. N'est-il pas possible qu'une chute perpétuelle de bolides entretienne sur le Soleil une perpétuelle incandescence? Cet astre est enveloppé d'un amas considérable de lumière que les astronomes ont nommée *lumière zodiacale*, qui ne peut s'expliquer qu'en la supposant émise par une multitude de corps. Enfin l'étude de la comète d'Encke a appris qu'elle éprouve dans l'espace une résistance qui diminue progressivement le grand axe de son orbite, ainsi que le temps de sa révolution. Elle voyage donc au milieu d'une matière résistante; elle finira par tomber sur le Soleil; tous les astéroïdes qui roulent autour de lui en feront autant; la Terre éprouvera sans doute le même sort dans une période incalculable de siècles. Tout cela permet de supposer que le Soleil se nourrit de corpuscules qui tombent à sa surface.

(1) J.-R. MAYER, *Considérations sur la production de la chaleur du Soleil* (*Comptes rendus*), t. XXXIII, p. 220, 544.

(2) BUFFON, *Théorie de la Terre.*

Ils peuvent tomber normalement. Dans ce cas, venant de l'infini, ils arrivent avec une vitesse de 444^{km}, et, leur force vive se détruisant, ils produisent autant de chaleur que la combustion de 9000 fois leur poids de houille. Mais tous ne tombent point normalement; il y en a qui arrivent tangentiellement à la surface solaire, et pour eux le nombre précédent se réduit de 9000 à 4000.

Si donc le nombre de ces corpuscules était assez considérable, ils maintiendraient l'incandescence du Soleil, mais à la condition d'augmenter sa masse et de produire dans le système du monde une perturbation progressive. Le calcul a montré que, pour entretenir cette source de chaleur, il faudrait que le Soleil reçût annuellement une couche égale à 20^m d'astéroïdes; c'est peu de chose, et il faudrait quarante siècles pour que cette accumulation produisît une augmentation égale à $\frac{1}{10}$ de seconde dans le diamètre apparent de l'astre. Mais cet amas aurait un autre effet : il diminuerait d'une heure, en cinquante-trois ans, la vitesse de rotation du Soleil autour de son axe, effet qui serait aisément observé; mais c'est là justement le point faible du système, car depuis l'origine du monde la rotation solaire devrait être anéantie.

Sir W. Thomson (¹) a calculé l'effet que produirait sur le Soleil la chute des diverses planètes; il est arrivé au résultat suivant, qui exprime dans la première et la deuxième colonne le temps pendant lequel s'entretiendrait le rayonnement solaire, si la vitesse de translation ou de rotation des planètes était transformée en chaleur :

	Translation.	Rotation.
	ans	ans j
Soleil	0	116. 00
Mercure	7	0. 15
Vénus	84	0. 29
Terre	95	0. 81
Mars	13	0. 7
Jupiter	32240	14.144
Saturne	9650	2.127
Neptune	1890	0. 71

(¹) *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 682.

M. Helmholtz (1) a récemment proposé une autre hypothèse dont l'origine se trouve aussi dans un travail de Sir W. Thomson (2). Il admet que, à l'origine des temps, le Soleil a été formé par la condensation d'une matière cosmique, et que la perte énorme de force vive qui est résultée de l'attraction de cette matière, a accumulé dans le Soleil l'énorme quantité de chaleur qu'il possède. Suivant les calculs de M. Helmholtz, elle aurait dû être 454 fois égale à celle que conserve encore aujourd'hui le Soleil.

M. Faye (3) admet en outre que, dans l'intérieur de la masse solaire, la matière est dissociée, et que les combinaisons chimiques, dont la production est accompagnée du dégagement d'une énorme quantité de chaleur, ne s'accomplissent que peu à peu à la limite extérieure de la photosphère, là où la température est suffisamment basse pour que ces combinaisons puissent subsister. Il résulte de là que, malgré la quantité prodigieuse d'énergie potentielle contenue dans la masse solaire, sa température moyenne réelle peut ne pas être excessivement haute, par exemple ne pas dépasser beaucoup la limite de celles que nous savons produire et mesurer.

---

(1) Helmholtz, *Mémoire sur la conservation de la force.*

(2) W. Thomson, *Lecture at meeting of the British association at Manchester,* septembre 1861.

(3) Faye, *Comptes rendus,* passim.

FIN DU TROISIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES

DU TROISIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE I.

Équivalence de la chaleur et du travail.

CHAPITRE II.

Expression générale du principe de l'équivalence. Applications aux gaz.

CHAPITRE III.

Principe de Carnot.

CHAPITRE IV.

Application des principes fondamentaux de la théorie mécanique de la chaleur.

CHAPITRE V.

Sources de chaleur. — Moteurs thermiques.

CHAPITRE VI.

Théorie des gaz. — Hypothèses sur la constitution mécanique des corps.

PROPAGATION DE LA CHALEUR.

CHAPITRE I.

Lois générales. Conductibilité des solides et des liquides.

CHAPITRE II.

Lois empiriques du refroidissement. — Conductibilité des gaz.

CHAPITRE III.

Chaleur solaire.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TROISIÈME FASCICULE
DU TOME DEUXIÈME.

TABLE DES MATIÈRES,

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE,

DU TROISIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DU TROISIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

FIN DU TROISIÈME FASCICULE DU TOME DEUXIÈME.

11030 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

J. Pl. 1.

et des liquides.

2

A

Fig. 5.

T

E

C

D

L

F

H

G

K

H

M

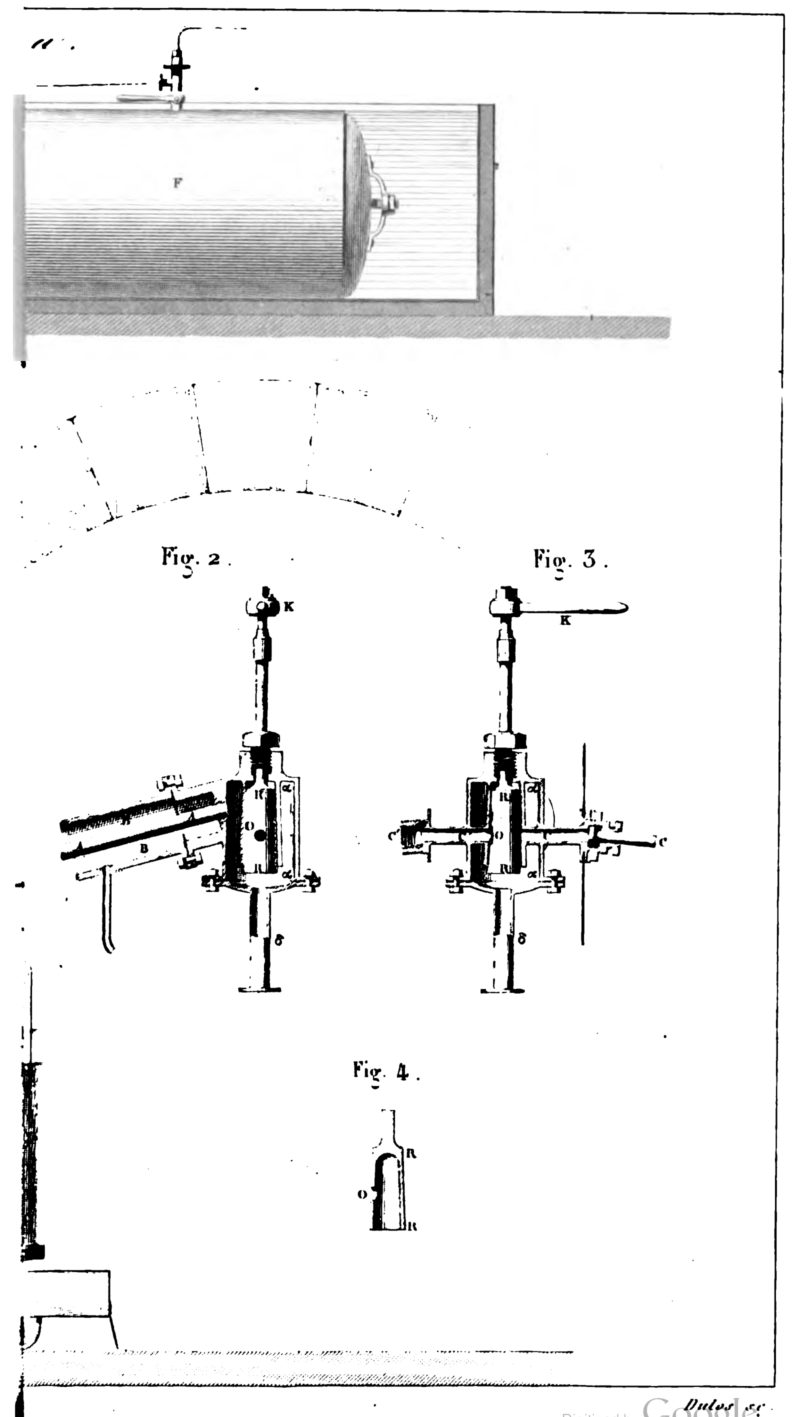
F

K

L

Ch

Dulos del. & sc.


F
Fig. 2.
K
O
B
Fig. 3.
K
O
c
Fig. 4.
R
O
Dulos sc.

